

**FESTKÖRPERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
BINÄREN UND TERNÄREN CHROMCHALKOGENIDEN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG VON
CHROMTHIOCHLORIDEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Mineraloge und Diplom-Chemiker
BERNHARD CONSTANTIN MENKE

aus Göttingen

Bochum 1983

**FESTKÖRPERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
BINÄREN UND TERNÄREN CHROMCHALKOGENIDEN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG VON
CHROMTHIOCHLORIDEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Mineraloge und Diplom-Chemiker
BERNHARD CONSTANTIN MENKE

aus Göttingen

Bochum 1983

FESTKÖRPERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
BINÄREN UND TERNÄREN CHROMATOLYTOGENEN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG VON
CHROMATOLYTOGENEN

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn



vorgelegt von

Diplom-Mineraloge und Diplom-Chemiker
BERNHARD CONSTANTIN VON
Tag der mündlichen Prüfung: 11. 2. 1983

aus Göttingen

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Richtering

Referent: Prof. Dr. H. Sabrowsky

Korreferent: Prof. Dr. H. Specker

Bonn 1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1980 bis Januar 1983 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Horst Sabrowsky, danke ich für das interessante Thema, sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Hermann Specker danke ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Herrn Prof. Dr. Karl Wieghardt danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

INHALT

Seite

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Apparative Hilfsmittel und Analysenverfahren	16
2.1. Röntgengeräte	16
2.2. Die Faraday-Waage zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität	17
2.3. Apparaturen zur Darstellung und Aufberei- tung der Präparate	19
2.3.1. Die Vakuumapparatur	19
2.3.2. Versuchsaufbau zum Arbeiten in H_2S - bzw. Cl_2 -Atmosphäre	21
2.4. Verfahren zur naßchemischen Elementar- analyse	25
2.4.1. Probenvorbereitung	25
2.4.2. Bestimmung des Chromgehaltes	25
2.4.3. Bestimmung des Schwefelgehaltes	26
2.4.4. Bestimmung des Selengehaltes	27
2.4.5. Bestimmung des Chlorgehaltes	29
3. Darstellung der Ausgangssubstanzen	30
3.1. Darstellung und Charakterisierung von $CrCl_3$	30
3.2. Darstellung und Charakterisierung der Zinkchalkogenide	33
3.2.1. Charakterisierung von Zinksulfid	33
3.2.2. Darstellung und Charakterisierung von Zinkselenid	35
3.2.3. Darstellung und Charakterisierung von Zinktellurid	36

	Seite
3.3. Darstellung und Charakterisierung von Natriumsulfid	38
4. Darstellung und Charakterisierung binärer und ternärer Chromchalkogenide	42
4.1. Darstellung und Charakterisierung von Chromsulfiden	42
4.1.1. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(II)-acetat	44
4.1.2. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus oxidiertem Chrom(II)-acetat	54
4.1.3. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Tripyridinchrom(III)-chlorid	59
4.1.4. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chromacetylacetonat	62
4.1.5. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(II)-chlorid	63
4.1.6. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(III)-chlorid	64
4.1.7. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus elementarem Chrom	67
4.1.8. Darstellung von Chrom(III)-sulfid-Einkristallen durch chemische Transportreaktion	70
4.2. Darstellung und Charakterisierung von Chromchalkogenohalogeniden	85
4.2.1. Umsetzung von CrCl_3 mit Cr_2S_3	85
4.2.2. Umsetzung von CrCl_3 mit elementarem Chrom sowie Schwefel, Selen und Tellur	91

	Seite
4.2.3. Umsetzung von CrCl_3 mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur	97
4.2.4. Umsetzung von Cr_2S_3 mit elementarem Chlor	104
4.2.5. Umsetzung von CrCl_3 mit Natrium- und Zinkchalkogeniden	106
5. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Chromthiochloride	142
6. Zusammenfassung und Diskussion	153
6.1. Zusammenfassung	153
6.2. Diskussion	157
7. Literaturverzeichnis	172
Anhang	178

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Kenntnisse über Thio-, Seleno- und Tellurohalogenide von Metallen sind bislang immer noch lückenhaft, wenngleich in den letzten 15 Jahren die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet zugenommen haben, was drei Übersichtsreferaten in den Jahren 1978 bis 1980 zu entnehmen ist. Dabei beschränken sich RICE [1], ATHERTON und HOLLOWAY [2] auf die Chemie der Übergangsmetalle, während FENNER, RABENAU und TRAGESER [3] auch die Arbeiten im Bereich der Hauptgruppenelemente und Lanthanoide referieren.

Zwar ist festzustellen, daß mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle, von denen keine Chalkogenohalogenide bekannt sind, in allen Gruppen des Periodensystems Verbindungen dieser Klasse beobachtet wurden, jedoch sind bisher von den Elementen Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium, also Elementen der achten Nebengruppe, keine Thio-, Seleno- und Tellurohalogenide bekannt. Bei den Elementen der dritten Nebengruppe fehlen ferner die entsprechenden Verbindungen des Scandiums.

In den Tabellen 1.-1. bis 1.-3. sind alle gesicherten Chalkogenohalogenide aufgeführt. Nicht in die Tabellen aufgenommen wurden die Oxohalogenid- und Chalkogenofluoridverbindungen, sowie jene Verbindungen, deren Zusammensetzung nur angenommen wurde.

Bei Betrachtung dieser Tabellen fällt zunächst auf, daß trotz der augenscheinlichen Vielzahl dargestellter Spezies, ganze Gruppen denkbarer Verbindungen fehlen. So sind offensichtlich noch keine Seleno- bzw. Tellurohalogenide der Lanthanoiden erhalten worden. Selenohalogenide der Elemente der Gruppen IV b und VIII b (bis auf Pd) sind ebenfalls nicht bekannt. Tellurohalogenide wurden ohnehin bisher nur mit den Elementen Ga, In, Tl, Cd, Zn, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Cr, Mo, Re, Mn, Cu, Ni, Ag, V, Nb und Au dargestellt.

Von den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur sowie den Halogenen Chlor, Brom und Jod ausgehend, die im Folgenden mit Y für S, Se, Te und X für Cl, Br, J bezeichnet werden, sind im einfachsten Fall, dem Verbindungstyp MeY_1X_1 , neun Kombinationen zur Bildung von Metallchalkogenohalogeniden denkbar, wobei unterschiedliche Oxidationsstufen und stöchiometrische Variationsmöglichkeiten nicht berücksichtigt sind. Unter diesem Aspekt betrachtet, ist die Anzahl der bisher gesicherten Verbindungen dieser Klasse nicht sehr groß.

Nachdem beim Chrom bisher nur CrY_1X_1 -Verbindungen wie CrOBr [6] und CrOCl [7], sowie die von KATSCHER und HAHN [8] beschriebenen Verbindungen CrSBr , $\text{CrSJ}_{0,83}$ und $\text{CrTe}_{0,73}\text{J}$ gefunden wurden, konnte nun bei Untersuchungen an Chromsulfiden als erste Verbindung mit ungewöhnlicher Zusammensetzung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ erhalten werden [4,5].

Das neu gefundene $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, sowie die oben genannten Verbindungen, ließen vermuten, daß noch weitere Chromchalkogenohalogenide, sowohl mit außergewöhnlicher Stöchiometrie, als auch CrY_nX_m -Verbindungen, zu erwarten sind. Hier neue Verbindungen, speziell Chalkogenochloride darzustellen und zu untersuchen, war Hauptziel der vorliegenden Arbeit. Damit war die Frage nach Präparationstechniken verbunden, die bisher auf die Darstellung von Chromchalkogenohalogeniden nicht angewendet wurden.

Wie aus der Vielzahl der bereits gefundenen Metall-Chalkogen-Halogen-Verbindungen ersichtlich ist, sind bereits umfangreiche präparative Erfahrungen bei anderen Elementen in der Literatur vorhanden. Hier sollen die Techniken referiert werden, die in Hinsicht auf eine erfolgreiche Suche nach Chromchalkogenochloriden aussichtsreich sind.

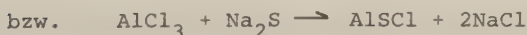
Bei den Chalkogenochloriden des Molybdäns und des Wolframs kennt man Darstellungsverfahren, die auch auf entsprechende Chromverbindungen anwendbar sein könnten. OPALOVSKII et al. [9,10] erhielten die Verbindungen $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ und $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4$ durch Reaktion von MoCl_3 mit S bzw. Se bei 670 bzw. 730 K. MoSCl wurde von PERRIN et al. [11,12] durch Umsetzung von $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_4$ mit Mo und Schwefel bei 1270 K bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden dargestellt. Durch Reaktion von MoS_2 im Chlorstrom bei 670 K konnte MoSCl_2 von GLUKOV [13] prä-

pariert werden. SHARMA et al. [14] setzten MoCl_4O im H_2S -Gasstrom zu MoS_2Cl_2 um.

Die Wolframchalkogenochloride WScCl_3 und WSeCl_3 wurden von Britnell et al. [15] aus WCl_5 und Sb_3S_3 respektive Sb_2Se_3 bei 390 K dargestellt. Thermischer Abbau dieser Verbindung bei höheren Temperaturen führte zu WScCl_2 und WSeCl_2 . Durch Reaktion von WCl_6 mit Schwefel bei 440 K konnten FORTUNATOV und TIMOSCHCHENKO [16] WScCl_4 präparieren.

Da die Chromchalkogenochloride in der stabilsten Oxidationsstufe des Chroms, also als Chrom(III)-Verbindungen dargestellt und untersucht werden sollten, war auch ein Blick auf diejenigen Chalkogenohalogenide und deren jeweilige Synthesewege angezeigt, die mit dreiwertig besonders stabilen Metallen gebildet werden, also den Verbindungen der Elemente der dritten Haupt- und Nebengruppe und der Lanthanoide. Dabei blieben die meist rein kovalenten Verbindungen des Nichtmetalls Bor unberücksichtigt.

Aluminium bildet eine vollständige Verbindungsreihe des Typs AlY_1X_1 . Die Chalkogenochloride wurden von HAGENMULLER [17] und ROUXEL [18] aus den Chalkogeniden und AlCl_3 oder aus AlCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS bei 600 bis 620 K gemäß:



dargestellt. Umsetzung von AlCl_3 mit As_2S_3 führte eben-

falls zum AlSCl , jedoch mit sehr geringer Ausbeute.

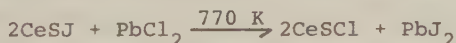
Analog zu den Aluminium-Verbindungen lassen sich alle GaY_1X_1 -Verbindungen darstellen. Die Präparation erfolgt entweder durch Reaktion von Galliumchalkogeniden mit dem entsprechenden Halogenid oder durch Ersetzen des Chalkogenids mittels Galliummetall und elementarem Chalkogen [19]. HARDY und COTTREAU [20] stellten bei genaueren Untersuchungen an GaSCl und GaSBr jedoch fest, daß die angegebenen Zusammensetzungen nicht stimmen; es handelt sich in Wirklichkeit um die halogenreicheren Phasen $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$ und $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Br}_{11}$. Die Galliumchalkogenojodide können aus den Elementen präpariert werden [19].

Die Darstellung der Indiumchalkogenohalogenide erfolgt nach HAHN und NICKELS [21,22] in Analogie zu den Galliumverbindungen aus dem entsprechenden Chalkogenid und Indium(III)-chlorid bei 500 K (InSCl) oder 700 K (InSeCl und InTeCl) bzw. den Chalkogeniden und Indium(III)-bromid oder -chlorid. Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung konnten hier nicht beobachtet werden.

Beim Thallium kennt man zusätzlich zu den TlY_1X_1 -Verbindungen noch die Chalkogenochloride $\text{Tl}_4\text{Y}_1\text{Cl}_4$ mit $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$. Die erstgenannten Verbindungen wurden von BATSANOV und RIGIN [23] aus den Halogeniden mit elementarem Schwefel bei 450 K dargestellt. Die chloridreichen Verbindungen $\text{Tl}_4\text{Y}_1\text{Cl}_4$ erhielten RIGIN und BATSANOV [24] durch thermischen Abbau der Verbindungen TlYCl bei 770 K im Vakuum

Im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen sind in der dritten Nebengruppe bisher nur wenige Verbindungen des Typs MeY_1X_1 bekannt. Über Chalkogenohalogenide des Scandiums weiß man bisher nichts. Vom Yttrium sind die Verbindungen des Typs YSX mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ von DRAGON und THEVET [25] aus Yttriumhalogeniden und dem Sulfid dargestellt worden. Dieselben Autoren erhielten die LaSX -Verbindungen aus den Elementen bei 770 K [26,27].

Analog zu den Lanthanverbindungen sind auch die Lanthanoidenchalkogenohalogenide durch Synthese aus den Elementen zugänglich. Es handelt sich durchweg um Verbindungen des Typs MeS_1X_1 . Es fehlen hier noch die Verbindungen TbSCl , HoSJ , TmSJ , TmSBr sowie die Europiumthiohalogenide. Noch nicht dargestellt wurden ferner die homologen Selen- und Tellurverbindungen. Nachdem als erstes Lanthanoidenthiohalogenid CeSJ durch CARTER [28] dargestellt wurde, präparierten DRAGON et al. [29-35], Etienne [36] sowie SAVIGNY et al. [37,38] die übrigen bekannten Verbindungen aus den Elementen. Interessant ist außerdem die Darstellung von CeSCl durch DRAGON nach der Reaktion:



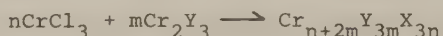
Weitere Darstellungsmethoden für die Lanthanoidenverbindungen sind nicht bekannt.

Diese Übersicht möge ausreichen, um Synthesewege zu beschreiben, nach denen analog die Darstellung von

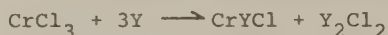
Chromchalkogenochloriden denkbar ist. Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen aufgelistet.

Versuche zur Darstellung von Chromchalkogenochloriden:

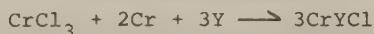
1. Reaktion von Chrom(III)-chlorid mit Chrom(III)-chalkogeniden gemäß:



2. Reaktion von CrCl_3 mit elementarem Chalkogen



3. Reaktion von CrCl_3 mit elementarem Chrom und Chalkogen



4. Reaktion von Cr_2Y_3 mit Chlorgas



5. Reaktion von CrCl_3 mit Na_2Y bzw. ZnY



Die für diese Untersuchungen erforderlichen Ausgangssubstanzen mußten, soweit sie nicht in der für festkörperchemische Reaktionen erforderlichen Reinheit im Handel zu erhalten waren, selbst dargestellt werden. Hierbei war die Charakterisierung der Präparate durch Röntgenographie und Analyse unumgänglich.

Aus früheren Arbeiten mit Chromsulfiden [4] ist bekannt, daß das für die oben genannten Versuche benötig-

te Cr_2S_3 keine völlig exakte stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Grundlegende Arbeiten von HARALDSEN 1937 [39] sowie HARALDSEN und MEHMED 1938 [40] teilen den Phasenbereich zwischen $\text{CrS}_{1,0}$ und $\text{CrS}_{1,5}$ im System Chrom - Schwefel grob in drei Homogenitätsbereiche ein. Erste systematische Untersuchungen von JELLINEK [41] zeigen, daß zwei Modifikationen des Cr_2S_3 existieren, eine trigonale mit den Gitterkonstanten $a=594$ pm und $c=1119$ pm ($Z=4$ Formeleinheiten), sowie eine hexagonal-rhomboedrische mit $a=594$ pm und $c=1665$ pm ($Z=6$ Formeleinheiten). Beide Sulfide wurden bei den zitierten Arbeiten bei 1270 K aus den Elementen dargestellt. Die Zusammensetzungen variieren zwischen $\text{Cr}_{0,67}\text{S}$ und $\text{Cr}_{0,69}\text{S}$, wobei bei geringerem Chromgehalt die hexagonal-rhomboedrische, bei höherem Chromgehalt die trigonale Modifikation dominiert.

Bereits RÜDORFF und STEGMANN [61] stellten Cr_2S_3 nicht aus den Elementen, sondern durch Umsetzung von CrCl_3 mit H_2S -Gas dar und gaben die Zusammensetzung mit $\text{Cr}_{0,66}\text{S}$ an. Dieser Syntheseweg wurde von verschiedenen Autoren benutzt, um Cr_2S_3 in stöchiometrischer Zusammensetzung darzustellen. Dabei modifizierten sie das Verfahren dadurch, daß sie an Stelle von CrCl_3 andere Verbindungen als Ausgangssubstanzen benutzten. VALLET et al. [42] gingen von Ammoniumchromtrioxalat, Chrom(III)-oxidhydrat, Chromsäureanhydrid, Ammoniumdichromat und Chrom(III)-sulfathydrat aus und setzten

die Verbindungen bei Temperaturen von 620 bis 970 K mit H_2S -Gas um. Sie erhielten im Gegensatz zu JELLINEK jedoch Cr-ärmere Chromsulfidphasen als es den stöchiometrischen Erfordernissen für Cr_2S_3 entspricht, nämlich $Cr_{0,63}S$ bis $Cr_{0,66}S$. Auch LAPLUYE und ABELLO [43] fanden ein Chrom-ärmeres Sulfid ($Cr_{0,64}S$) bei der Umsetzung von Chrom(III)sulfat mit H_2S bei 1220 K.

Die von JELLINEK ermittelten Gitterkonstanten des hexagonal-rhomboedrischen Chrom(III)-sulfids betragen, wie bereits erwähnt, $a=594$ pm und $c=1665$ pm. Die Struktur wurde mit 36 Reflexen aus Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelt. Der Strukturvorschlag leitet sich einerseits von der NiAs-Struktur, andererseits von der $Cd(OH)_2$ -Struktur ab. Bei hexagonaler Aufstellung sind in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148 [44]) folgende Punktlagen belegt:

$$(0,0,0;1/3,2/3,2/3;2/3,1/3,1/3)+$$

$$3 \text{ Cr in } 3(b): 0,0,1/2$$

$$3 \text{ Cr in } 3(a): 0,0,0$$

$$6 \text{ Cr in } 6(c): \frac{+}{-}(0,0,z) \text{ mit } z=1/3$$

$$18 \text{ S in } 18(f): \frac{+}{-}(x,y,z;-y,x-y,z;y-x,-x,z)$$

$$\text{mit } x=1/3, y=0, z=1/4$$

Bei rhomboedrischer Aufstellung sind in dieser Raumgruppe die folgenden Punktlagen besetzt:

1 Cr in 1(b): $1/2, 1/2, 1/2$

1 Cr in 1(a): $0, 0, 0$

2 Cr in 2(c): $\frac{1}{3}(x, x, x)$ mit $x=1/3$

6 S in 6(f): $\frac{1}{3}(x, y, z; z, x, y; y, z, x)$

mit $x=1/4, y=7/12, z=11/12$

Die vom Autor zu diesem Strukturvorschlag publizierten berechneten und beobachteten Intensitäten (pF_O^2/pF_C^2 -Werte) zeigen keine guten Übereinstimmungen. Bei den Intensitäten der $(0\ 0\ 1)$ -Reflexe mit $l=3n$ treten Abweichungen von bis zu 1100% auf. Diese Abweichungen führt JELLINEK auf Textureffekte während der Röntgenaufnahmen zurück. Bereits bei früheren Arbeiten [4] konnte das nicht bestätigt werden. Reines Cr_2S_3 und mit Lindemann-Glas verriebene Proben besaßen das gleiche Intensitätsprofil. Wahrscheinlicher ist, daß die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten darauf zurückzuführen sind, daß die Punktlagen nicht streng symmetrisch besetzt sind. Das kann auf rein statistischer Anordnung der Cr-Atome beruhen, auf Stapelfehlern, die zu Überstrukturphänomenen führen oder anderen kristallchemischen Effekten. Um diese Fragen zu klären und die Kristallstruktur anhand von Einkristalldaten zu lösen, sollte versucht werden, Einkristalle von Cr_2S_3 herzustellen. Die Möglichkeit hierzu wurde in den Arbeiten von LUTZ et al. [45,46] gese-

hen, die bereits 1973 Einkristalle von Cr_2S_3 durch chemische Transportreaktion mit AlCl_3 als Transportmittel und Cr_2S_3 -Pulver erhielten. Die Autoren untersuchten jedoch nur die physikalischen Eigenschaften und führten keine Strukturuntersuchungen durch.

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit erschienen zwei Publikationen, die sich mit der Untersuchung der Chromchalkogenohalogenide befaßten. LE MEHAUTE et al. [47] meldeten 1980 ein Verfahren zur Herstellung von CrSCl zum Patent an. Die Autoren setzten CrSCl als aktives Anodenmaterial in Alkali-Knopfbatterien ein. Die Darstellung der Verbindung erfolgte gemäß:



in einem geschlossenen Gefäß bei 870 K.

SHABUNINA et al. [48] untersuchten das System Cr/Se/Cl mittels Differentialthermoanalyse und Röntgenbeugungsmethoden. An Hand ihrer Untersuchungen konnten sie keine definierten Verbindungen beschreiben. Sie berichten lediglich über eine "feste Lösung α " mit 24,5%Cr, 58,7% Cl und 16,8% Se. Bei diesen Analysenwerten wäre es nicht sehr sinnvoll zu versuchen, eine Verbindung zu formulieren, da dabei für das Chrom eine Wertigkeit von +5 bis +6 angenommen werden müßte. Wahrscheinlich haben die Autoren Phasen erhalten, die Chloroselenite oder -selenate des Chroms darstellen, d.h., daß dabei das Selen positive Wertigkeiten annimmt. Dann kann allerdings auch nicht mehr von Selenochloriden gesprochen werden.

Besondere Aufmerksamkeit sollte bei der vorliegenden Arbeit den magnetischen Eigenschaften der gefundenen Verbindungen gewidmet werden. Wie schon die Untersuchungen an $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, das eine Verbindung des dreiwertigen Chroms ist, gezeigt haben, beobachtet man nicht die zu erwartenden magnetischen Eigenschaften, nämlich den Magnetismus für drei ungepaarte Elektronen. Überraschenderweise werden hier nur zwei ungepaarte Elektronen beobachtet. Wie sich im Laufe der vorliegenden Arbeit gezeigt hat, sind auch bei den weiteren Chromchalkogenochloriden ungewöhnliche magnetische Effekte nicht selten.

Die bisher bekannten Chromchalkogenochloride CrSCl und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ besitzen völlig voneinander verschiedene Kristallgitter. Während das von LE MEHAUTE et al. [47] beschriebene CrSCl orthorhombisch mit $a=475$ pm, $b=732$ pm und $c=338$ pm kristallisiert, besitzt $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ eine kubische Metrik mit $a=2932$ pm. Das weist bereits darauf hin, daß, obwohl die beiden Grenzverbindungen des Systems Cr/S/Cl , das CrCl_3 ($a=600$ pm, $c=1730$ pm) und Cr_2S_3 ($a=594$ pm, $c=1665$ pm) hexagonal und mit ähnlichen Gitterkonstanten kristallisieren, in diesem System nicht nur einfache Mischkristallbildung erfolgt, sondern sich Verbindungen mit interessanten kristallographischen Eigenschaften darstellen lassen. Tatsächlich konnten hier interessante und überraschende kristallographische Phänomene und Zusammenhänge beobachtet werden.

2. APPARATIVE HILFSMITTEL UND ANALYSENVERFAHREN

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Geräte, Versuchsanordnungen und Analysemethoden beschrieben werden. Dabei wird auf eine detaillierte Erläuterung von allgemein gebräuchlichen Geräten wie z.B. Röntgenkameras bzw. der theoretischen Grundlagen der Röntgenographie verzichtet. In dieser Hinsicht sei auf die entsprechende Fachliteratur hingewiesen

2.1. RÖNTGENGERÄTE

Von allen Präparaten wurden Röntgenpulveraufnahmen angefertigt. Dafür wurde eine Guinier-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS, Delft, Modell FR 552 benutzt. Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgte unter Vakuum mit α -Quarz als Standard. Als Strahlungsquelle diente eine Kupferfeinfocusröhre, deren Strahlung durch einen Quarzmonochromator auf die Wellenlänge $\lambda=154,041$ pm, $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, monochromatisiert wurde. Die Aufnahmen wurden drei Stunden belichtet.

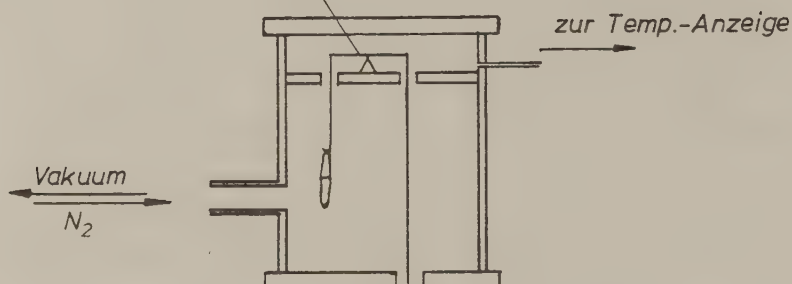
Filmaufnahmen von Einkristallen wurden mit der Weissenberg-Kamera Typ 102 025 und der Stoe-Pecession-Kamera Typ 201 074 der Firma HUBER, Rimsting erstellt. Die benutzte Strahlung war Mo K_{α}^{-} , Wellenlänge $\lambda=71,07$ pm. Die Aufnahmedauer richtete sich nach der Art der Aufnahmen. Sie lag zwischen einer Stunde für Justieraufnahmen und vier Tagen für die Aufnahmen einzelner Schichten des reziproken Gitters. Die Datensammlung an Einkristallen mit dem Zählrohr wurde mit einem Vierkreis-

diffraktometer der Firma SYNTEX, Typ R 3, durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte auf dem angeschlossenen Rechner PDP 11 der Firma DIGITAL mit dem Programm SHELX TL [49]. Alle weiteren Strukturrechnungen sowie Ausgleichsrechnungen an Pulverdaten wurden im Rechenzentrum der Ruhr-Universität auf dem Großrechner CYBER 175 der CONTROL DATA CORPORATION durchgeführt. Für die Einkristallrechnungen wurde das Programm SHELX 76 [50], für die Berechnungen an Pulverdaten die Programme ASIN [51], SINA [52] und POWD [53] benutzt.

2.2.DIE FARADAY-WAAGE ZUR BESTIMMUNG DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITÄT

Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Präparate wurden in einer Magnetwaage nach dem Faradayprinzip durchgeführt. Die Messeinrichtung besteht aus einem BRUKER-Forschungsmagneten B-E1088 mit der kontinuierlich regelbaren Temperiereinheit B VT-1000 sowie der elektronischen Mikrowaage 7085 011 der Fa. SARTORIUS. Die zu untersuchende Substanz hängt an einer Goldkette an der Waage, so justiert, daß das Probengefäß, ein Quarzköcher, in definierter Höhe zwischen den Polschuhen des Magneten schwebt. Waage, Kette und Probe befinden sich in einem evakuierbaren Gehäuse. Der Raum um die Probe wird durch ein umhüllendes Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Von unten ist in den Probenraum eine Heizung eingeschraubt, die von der oben erwähnten Temperiereinheit gesteuert wird.

Elektronische Mikrowaage



Gradienten-Polschuh

Dewar-Gefäß mit N_2

Magnetspule

Probe

Heizung

Thermoelement

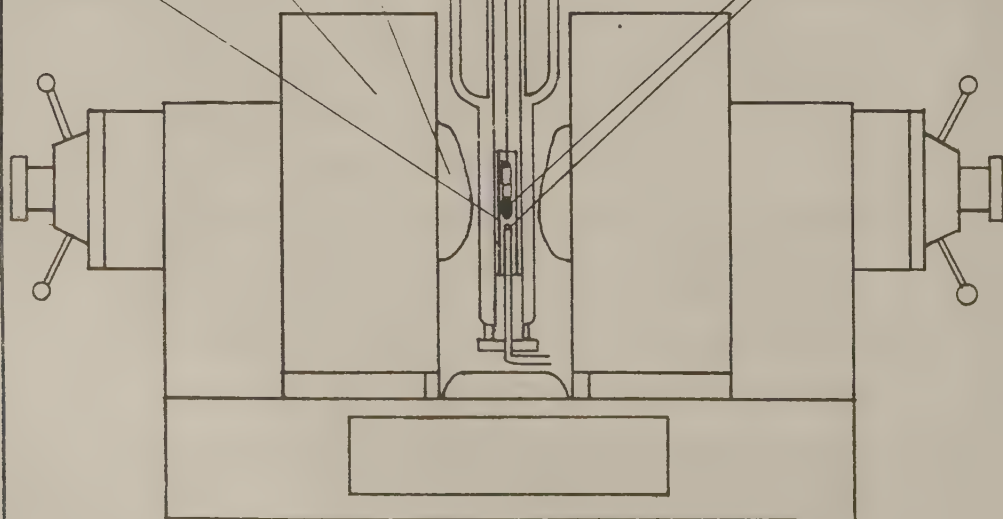


Abb. 2.2.-1. Magnetwaage nach dem Faraday-Prinzip

Vor der Messung wird der Probenraum auf ca. 10^{-3} mbar evakuiert, dann auf 90 K abgekühlt und ein Stickstoffdruck von 20 mbar zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit eingestellt. Während der Messung wird die Probe mit 5 K min^{-1} aufgeheizt und die Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes beträgt etwa 6,5 KGauss.

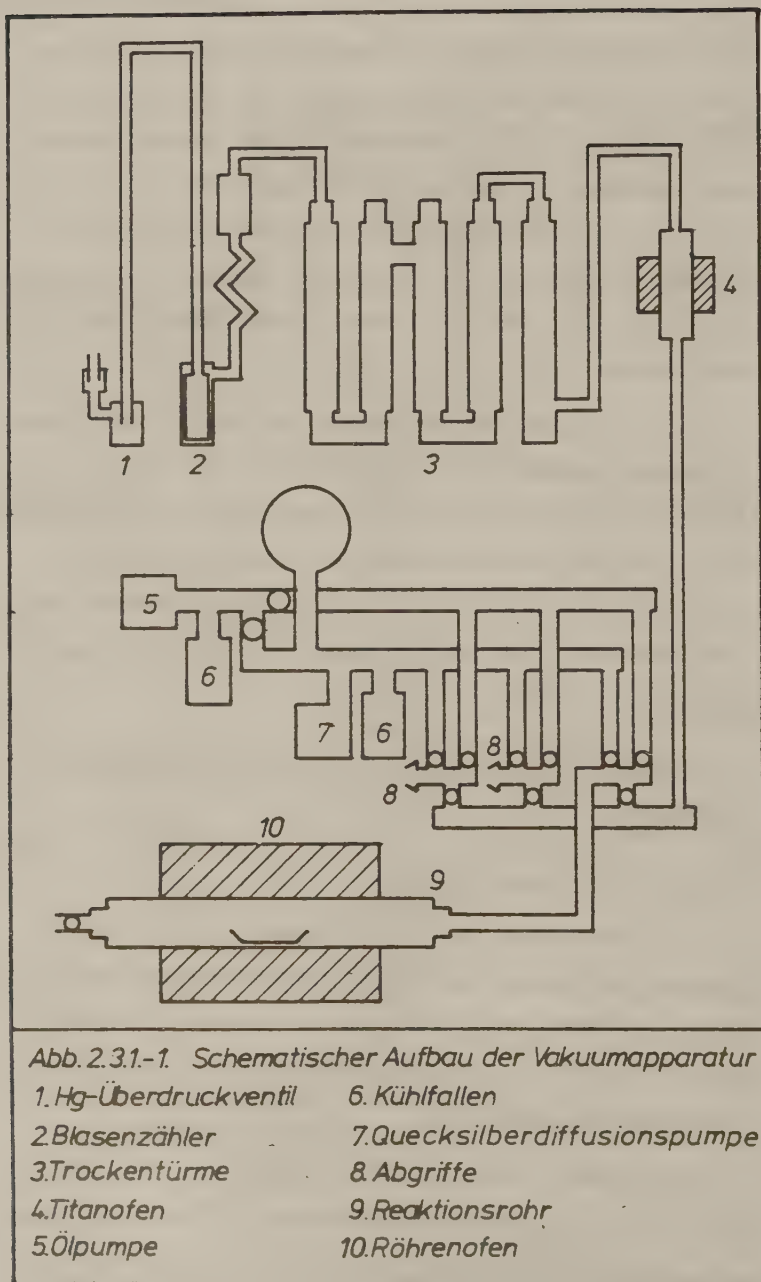
Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe des Programmes MAGNET [54] am Großrechner. Es wird die Funktion $1/\chi=f(T)$ errechnet und graphisch wiedergegeben, eine Regressionsanalyse nach GAUSS durchgeführt und die Anzahl der BOHR'schen Magnetonen respektive die Anzahl der ungepaarten Elektronen (bei paramagnetischen Substanzen) bestimmt.

2.3.APPARATUREN ZUR DARSTELLUNG UND AUFBEREITUNG DER PRÄPARATE

2.3.1. Die Vakuumapparatur

Um Proben unter Inertgasatmosphäre oder im Vakuum tempern zu können, wurde eine Vakuumapparatur benutzt. Diese aus Duranglas angefertigte Apparatur gliedert sich in drei Teile: den Argonteil, den Vorvakuumteil und den Hochvakuumteil.

Im Argonteil wird 99,997%iges Argon der Fima MESSER-GRIESHEIM durch einen Blasenähler mit Überdruckventil und fünf hintereinander geschaltete Trockentürme ge-



leitet. Diese sind mit blauem Kieselgel (Feuchtigkeitsindikator), KOH-Plättchen, einer Mischung aus P_2O_5 und Bimsstein sowie Molekularsieb (Porengröße 300 pm) gefüllt.

Der Vorvakuumteil besteht aus einer Ölschieberpumpe, der eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle vorgeschaltet ist. Hiermit ist ein Druck von ca. 10^{-3} mbar zu erreichen.

Der Hochvakuumteil kann über einen Hahn mit dem Vorvakuumteil verbunden werden. Er besteht aus einer Quecksilberdiffusionspumpe und einer weiteren Kühlfalle. Durch Zuschalten des Hoch- zum Vorvakuumteil kann das Vakuum auf ca. 10^{-6} mbar verbessert werden.

Die drei Teile der Apparatur sind durch Glasrohre über Hähne mit Abgriffen verbunden, die so unabhängig voneinander auf die Apparaturteile geschaltet werden können. An die Abgriffe sind Quarzreaktionsrohre in elektronisch temperaturgeregelten Röhrenöfen angeschlossen, in denen die Proben sowohl im Vakuum als auch unter Schutzgas getempert werden können (siehe Abbildung 2.3.1.-1,).

2.3.2. VERSUCHSAUFBAU ZUM ARBEITEN IN H_2S BZW. Cl_2 -ATMOSPHERE

Der Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus einem Quarzreaktionsrohr, das berührungsfrei in einem Röhrenofen befestigt ist, sowie einem vorgeschalteten Bla-

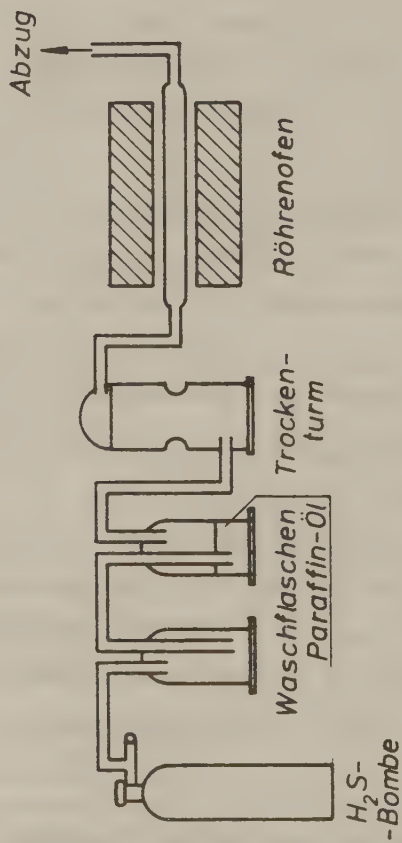


Abb. 2.3.2.-1 Versuchsaufbau zum Arbeiten in H_2S -Atmosphäre

senzähler und Gastrocknungsteil. H_2S -Gas wird einer Druckflasche mit Reduzierventil entnommen, durch zwei gegeneinander geschaltete Waschflaschen geleitet, von denen die erste als Sicherheitsflasche und die zweite als Blasenähler dient und mit Paraffinöl gefüllt ist. Danach strömt das Gas durch einen mit CaCl_2 gefüllten Trockenturm in das Reaktionsrohr. Der umgebende Ofen ist mittels einer elektronischen Steuerung von Raumtemperatur bis 1370 K regelbar. Das Ausgangsprodukt befindet sich in einem Korundschiffchen in der Ofenmitte. Um eine genaue Temperaturkontrolle zu gewährleisten, wurde die Temperatur am vorgesehenen Probenort vor den Experimenten mit einem geeichten Thermoelement (Pt-PtRh EL 10) bei einem Argongasstrom von 60 Blasen pro Minute überprüft. Sowohl der H_2S -Strom als auch der Cl_2 -Strom wurde bei allen Versuchen auf 60 Blasen pro Minute eingestellt. Der am Ende des Reaktionsrohres austretende Gasstrom, überschüssiges H_2S und gasförmige Reaktionsprodukte, wurden in den Abzug geleitet.

Bei den Versuchen mit Cl_2 -Gas wurde das Chlor einem Glaszylinder mit Teflonhahn entnommen, durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die erste wieder als Sicherheitsflasche diente und die zweite als Blasenähler sowie zur Gastrocknung mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllt war. Danach strömte das Gas in das Reaktionsrohr. Der austretende Gasstrom am Ende des Rohres wurde wieder durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die

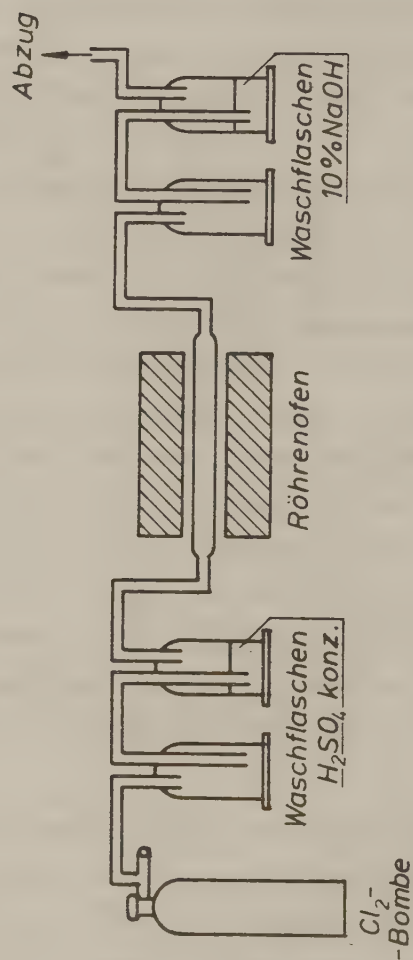


Abb. 2.3.2-2. Versuchsaufbau zum Arbeiten in Cl_2 -Atmosphäre

zweite mit 10%iger NaOH gefüllt war, um überschüssiges Cl_2 zu vernichten.

Da bei den mit H_2S behandelten Proben nach Abschluß der Versuche absorbiertes Gas festzustellen war, wurden die Proben anschließend 4 Stunden im Vakuum bei 470 K getempert, um sie von anhaftendem H_2S zu befreien. Zu den beiden Versuchsaufbauten siehe auch die Abbildungen 2.3.2.-1. und 2.3.2.-2.

2.4. VERFAHREN ZUR NASSCHEMISCHEN ELEMENTARANALYSE

2.4.1. Probenvorbereitung

Die zu analysierenden Substanzen erwiesen sich in der Regel als nicht in Säuren löslich. Daher wurden die Proben mit KNO_3 aufgeschlossen.

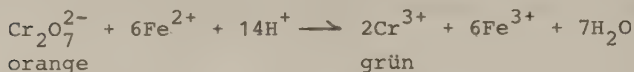
Etwa 100 mg der Probe werden in einem Porzellantiegel mit KNO_3 vermengt und mit KNO_3 überschichtet. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen, damit die Substanzen nicht herausspritzen. Dann wird der Tiegel mit starker Bunsenbrennerflamme ca. 10 Minuten erhitzt. Der Inhalt hat sich dann zu einer klaren, orangefarbenen Schmelze umgesetzt, die beim Abkühlen gelb wird. Der Aufschluß wird in warmem Wasser gelöst und in einen 250 ml Messkolben überführt.

2.4.2. Bestimmung des Chromgehaltes

40 ml des gelösten und aufgefüllten Aufschlusses (von Kap. 2.4.1.) werden auf 100 ml verdünnt, mit 5 ml konz. H_3PO_4 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ im Überschuß versetzt und erhitzt,

um noch vorhandene Cr^{3+} - zu Cr^{6+} -Ionen zu oxidieren. Das überschüssige Peroxodisulfat wird verkocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese mit einer 0,1 n Ammonium-eisen(II)-sulfat-Lösung titriert. Zur Endpunktsanzeige diente ein Potentiograph, Modell E 436, der Fa. MERTOHRM, Herisau.

Reaktionsgleichung der Titration:



Die Berechnung des Chromgehaltes erfolgte nach der Gleichung:

$$\% \text{Cr} = \frac{\text{Verbr. ml} \times 250/40 \times \text{Titerfaktor} \times 1,7332 \times 100}{\text{Einwaage in mg}}$$

Von jeder Analyse wurden drei Bestimmungen parallel durchgeführt.

2.4.3. Bestimmung des Schwefelgehaltes

Eine zuverlässige Methode, Schwefel quantitativ nachzuweisen, ist die gravimetrische Bestimmung durch Fällung als Bariumsulfat. Da die Analysenlösungen Chromionen und Nitrat aus dem Aufschluß enthielten, mußten einige Vorkehrungen getroffen werden, um diese Störungen zu umgehen. Die Analysenlösungen wurden mit HCl abgeraucht, um das Nitrat zu entfernen. Nach dreimaligem Abrauchen konnte kein Nitrat mehr nachgewiesen werden. Um zu verhindern, daß Chromat als Bariumchromat mitgefällt wurde, mußte nach der Oxidation des Sulfids zum Sulfat das Chromat mit Oxalsäure zu Cr^{3+} reduziert werden.

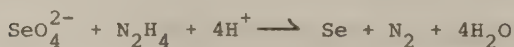
Analysengang: 100 ml Analysenlösung werden in einer Porzellankasserole mit zwei Spatelspitzen Oxalsäure und 50 ml konzentrierter HCL versetzt und bis zur Trockene eingedampft. Das wird so oft wiederholt, bis keine braunen Dämpfe mehr zu beobachten sind, dann wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, die Lösung mit 3 ml Brom versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das überschüssige Brom wird bei geringer Hitze abgeraucht, die angesäuerte Lösung erneut mit etwas Oxalsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch tropfenweise Zugabe von heißer BaCl_2 -Lösung wird nun das BaSO_4 gefällt. Nach dem Abkühlen wird das Sulfat im Blauband-Filter gesammelt. Filter und Niederschlag werden im Trockenschrank bei 430 K getrocknet und in einen bei 1070 K gewichtskonstant geglühten Tiegel gegeben. Das Filter wird mit oxidierender Flamme verascht, wobei darauf zu achten ist, daß eine ausreichende Sauerstoffzufuhr gewährleistet ist, da sonst durch Kohlenstoff Reduktion des Sulfats zu BaS erfolgen kann. Der Tiegel, der nun nur noch das Sulfat enthält, wird dann bei 1070 K bis zur Gewichtskonstanz geglüht, im Exsiccator abkühlen lassen und ausgewogen. 100 mg BaSO_4 entsprechen 13,738 mg Schwefel.

2.4.4. Bestimmung des Selengehaltes

Die quantitative Analyse des Selens in chromhaltigen Substanzen erwies sich als schwierig. Einerseits wurde die Chromanalyse, die auf einer Redox-Titration beruht, dadurch gestört, daß das Selen sich mit den

für Chrom benutzten Oxidations- und Reduktionsmitteln ebenfalls oxidieren bzw. reduzieren läßt. Dadurch erhält man bei der Titration von Cr^{6+} mit Fe^{2+} -Lösung zu hohe Chromgehalte, da gleichzeitig Selenat- zu Selenitionen reduziert werden. Andererseits mußte hier die gravimetrische Selenbestimmung mit Hydrazinsulfat [55] erheblich modifiziert werden, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen. Zur Überführung der Selenide in Selenate war Eindampfen mit HNO_3 nicht ausreichend; es wurde deshalb mit einer Mischung aus HNO_3 , HCl und H_2SO_4 gearbeitet. Die Fällung des Selens aus mit HCl angesäuerter, ammoniakalischer Lösung war unvollständig. Reproduzierbare Ergebnisse wurden bei Fällung aus schwach saurer, heißer Lösung erreicht.

Analysengang: Die Aufschlußlösung, die etwa 50 mg Substanz enthalten sollte, wird zum Sieden erhitzt, mit 10 ml konz. HNO_3 und 20 ml Mischsäure (150 ml H_2SO_4 , 350 ml HCl und 400 ml H_2O) versetzt, eingeeengt und abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit 100 ml H_2O aufgenommen und zum Sieden gebracht. Die Lösung wird mit 20 ml 2,5%iger Hydrazinsulfatlösung versetzt. Das ausgefallene Selen wird nach 15 Minuten heiß abfiltriert (Fritte 4) und getrocknet. Reaktionsgleichung:



2.4.5. Bestimmung des Chlorgehaltes

Der Chlorgehalt wurde nach VOLHARD [56] bestimmt. Dazu wurden 25 ml der Aufschlußlösung mit 20 ml ausgekochter 2 n Salpetersäure und 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. Der Silberchlorid-Niederschlag wurde abfiltriert und ausgewaschen. Die abfiltrierte Lösung und das Waschwasser wurden vereinigt. Das in dieser Lösung enthaltene, überschüssige Silbernitrat wurde mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zurücktitriert. Als Indikator wurde Eisen(III)-salz verwendet.

3. DARSTELLUNG DER AUSGANGSSUBSTANZEN

3.1. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CrCl_3

Aus der Literatur sind vier Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem CrCl_3 bekannt. Neben der Präparation aus den Elementen nach HEIN und WINTNER-HÜLDER [57] sind noch die Verfahren mit Chrom(III)-acetat und Acetylchlorid als Ausgangssubstanzen von WATT et al. [58], aus $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit SOCl_2 von GRDENIC und GJORGJEVIC [59] sowie aus $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit CCl_4 nach HEISIG et al. [50] bekannt. Das letztgenannte Verfahren ist das gebräuchlichste und liefert mit sehr geringem Aufbereitungsaufwand das sauberste Produkt.

Die Reaktion wird in einer Apparatur gemäß Abbildung 3.1.-1. durchgeführt. Sie besteht aus einem CCl_4 -Verdampferteil, aufgebaut aus einem Zweihalskolben a) mit Tropftrichter und einem U-Rohr, das in ein Silikonölbäd mit einer Temperatur von 420 K eintaucht, einem Quarzkolben b), in dem das $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 920 K erhitzt wird, sowie einem Gegenstromkühler c), in dem Wasserdampf und CCl_4 kondensiert. Zusätzlich muß für eine sorgfältige Ableitung der nicht kondensierenden Gase gesorgt werden, da bei der Reaktion Phosgen entsteht. Durch Erhitzen des wasserhaltigen Chrom(III)-chlorids, benutzt wurde das grüne Isomere $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht Cr_2O_3 gemäß:



Der Kolben a) wird mit dem Bunsenbrenner so er-

hitzt, daß das aus dem Tropftrichter zutropfende CCl_4 spontan verdampft und durch das U-Rohr über das sich bildende Cr_2O_3 getrieben wird. Nach BRAUER [65] laufen zwei Reaktionen ab, die zur Bildung von wasserfreiem CrCl_3 führen:



bzw.:



Die Reaktion ist nach ca. 3 Stunden beendet, die Gaszufuhr wird unterbrochen und die Apparatur abkühlen lassen. Das im Quarzkolben verbliebene CrCl_3 (ca. 90% Ausbeute, Verlust durch Sublimation) wird mit verdünnter HCl gewaschen und getrocknet. CrCl_3 bildet violette,

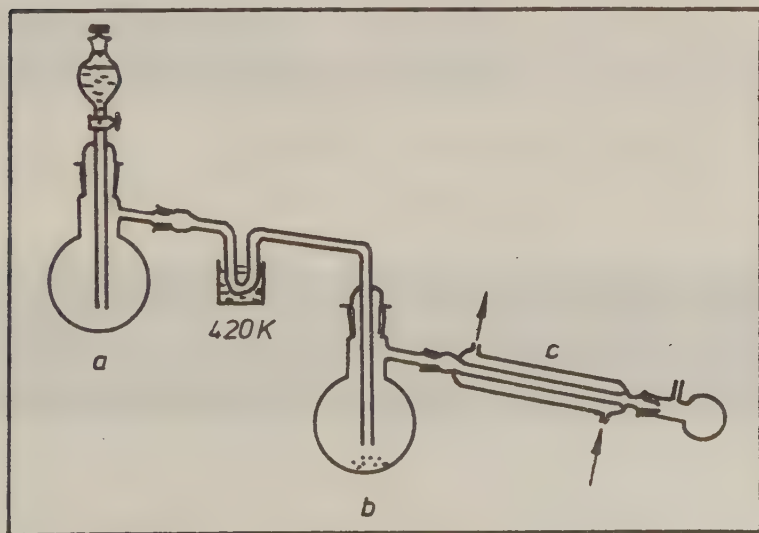


Abb.3.1.-1.: Apparatur zur Darstellung von CrCl_3

blättrige Kristalle, die in Wasser, organischen Lösungsmitteln und Säuren unlöslich sind. In Cr^{2+} -haltigen, wässrigen Lösungen ist CrCl_3 löslich. CrCl_3 kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten $a=600 \text{ pm}$ und $c=1730 \text{ pm}$.

Tab.3.1.-1.: Pulverdaten des wasserfreien CrCl_3 , hexagonal, $a=600,2^{+1,2} \text{ pm}$, $c=1670,3^{+4,3} \text{ pm}$, $V_Z=324,9 \text{ cm}^3$, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

h	k	l	I_O	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	8	1767	1761
0	0	6	3	7118	7045
1	1	2	2	7461	7445
1	1	4	10	9828	9804
1	1	8	2	19574	19484
3	0	0	7	20055	20101
3	0	3	2	21978	21925
0	0	12	1	28612	28493
2	2	4	1	29927	29800
3	0	12	1	48678	48502

Abb.3.1.-2.: Guinier-Aufnahme des wasserfreien CrCl_3 , $\lambda=154,051 \text{ pm}$

3.2.DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ZINKCHALKO- GENIDE

3.2.1. Charakterisierung von Zinksulfid

Zinksulfid ist in guter Qualität und Reinheit im Handel erhältlich. Hier wurde das Produkt der Firma FLUKA benutzt, welches eine Reinheit von 99,9% besitzt. Das Präparat wurde geröntgt, um festzustellen, welche ZnS-Modifikation vorlag. Das Beugungsdiagramm zeigt überwiegend Reflexe des α -ZnS, des Wurtzits. Zusätzlich konnten noch die stärksten Reflexe des β -ZnS (Sphalerit) beobachtet werden.



Abb.3.2.-1.: Guinier-Aufnahme des ZnS der Firma Fluka,
 $\lambda=154,051$ pm

Tab.3.2.-1.: Pulverdaten des ZnS der Firma Fluka, indiziert als: a) hexagonales α -ZnS (Wurtzit), $a=382,3^{+2,2}$ pm, $c=624,3^{+5,3}$ pm, $V_Z=47,6$ cm³, b) kubisches β -ZnS (Sphalerit), $a=540,6^{+3,1}$ pm, $V_Z=95,16$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$	Zuordnung
1	0	0	10	5417	5412	a
0	0	2	8	6062	6090	a
1	1	1			6087	b
1	0	1	8	6913	6934	a
2	0	0	1	8098	8108	b
1	0	2	3	11458	11502	a
1	1	0	8	16215	16236	a
2	2	0			16201	b
1	0	3	5	19001	19014	a
2	0	0	1	21668	21648	a
1	1	2	4	22277	22326	a
3	1	1			22268	b
2	0	1	1	23192	23171	a
4	0	0	1	32495	32506	b
2	0	3	2	35261	35350	a
2	1	0	1	37819	37884	a
3	3	1	1	38572	38586	b
2	1	1	1	39495	39407	a
1	1	4	1	40633	40595	a

3.2.2. Darstellung und Charakterisierung von Zinkselenid

Zinkselenid wurde teilweise selbst dargestellt, zum Teil aber auch von der Firma VENTRON mit einer Reinheitsangabe von 99,999% bezogen. Die Darstellung erfolgte nach SCHLEEDE und GLASSNER [66] aus ZnO, ZnS und elementarem Selen gemäß:



Zur Präparation wird die Mischung der Komponenten in einem Quarzschiffchen eine Stunde unter Argon auf 1070 K erhitzt. Das resultierende Produkt ist leuchtend gelb, das Beugungsdiagramm zeigt, daß das dargestellte ZnSe isotyp zum Sphalerit kristallisiert.

Dieselben Autoren schlagen als weitere Darstellungsmethode eine Reaktion zwischen ZnS und SeO_2 gemäß:



vor. Die hierbei erhaltene Probe ist mit dem oben genannten Produkt identisch.

Allen Proben war gemeinsam, daß sie im Beugungsdiagramm zwei Reflexe bei $\sin^2\theta=0,07454$ und $0,09661$ zeigen, die dem metallischen Zink zuzuordnen sind. Auch das gekaufte Präparat wies diese Verunreinigung durch Zn auf, dessen Reinheit somit nicht der Angabe der Herstellerfirma entsprechen kann. Das metallische Zink reagierte jedoch nicht mit CrCl_3 und beeinträchtigte die Reaktionen zwischen CrCl_3 und ZnSe nicht. Aus den Produkten dieser Reaktionen ließ sich Zn durch Waschen mit HCl entfernen.

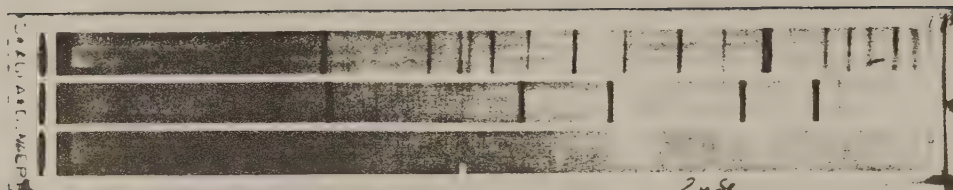


Abb.3.2.-2.: Guinier-Aufnahme des nach SCHLEEDE und GLASSNER bei 1070 K dargestellten ZnSe, $\lambda=154,051$ pm

Tab.3.2.-2.: Pulverdaten des nach SCHLEEDE und GLASSNER bei 1070 K dargestellten ZnSe, Indizierung als kubisches ZnSe, $a=567,1^{+0,9}$ pm, $V_Z=109,91$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$
1	1	1	10	5504	5534
2	0	0	1	7377	7378
			1	7454	Zn
			1	9661	Zn
2	2	0	7	14712	14757
3	1	1	5	20273	20290
2	2	2	1	22195	22135
4	0	0	2	29488	29513
3	3	1	2	35099	35047
4	2	0	1	36859	36892

3.2.3. Darstellung und Charakterisierung von Zinktellurid

Zinktellurid wird nach JUZA et al. [67] aus den Elementen bei 1170 K im Vakuum dargestellt. Nach 24 Stunden erhielt man einen roten Sinterblock, dessen Röntgenaufnahme ebenfalls die bereits beim Zinkselenid beobachte-

ten Zinkreflexe bei $\sin^2\theta=0,07476$ und $0,09660$ besitzt. Bis auf diese beiden Reflexe läßt sich die Guinier-Aufnahme ebenfalls kubisch und isotyp zum Sphalerit indizieren

Tab.3.2.-3.: Pulverdaten des nach JUZA et al. bei 1170 K dargestellten ZnTe, Indizierung als kubisches ZnTe, $a=610,3^{+0,7}$ pm, $V_Z=136,96$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
1	1	1	10	4770	4779
2	0	0	1	6364	6372
			1	7476	Zn
			1	9660	Zn
2	2	0	8	12696	12743
3	1	1	4	17521	17522
2	2	2	1	19114	19115
4	0	0	1	25511	25486
3	3	1	2	30280	30265
4	2	0	1	31848	31848
4	2	2	2	38229	38230

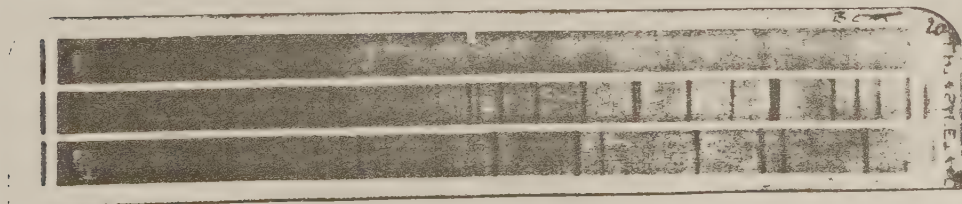


Abb.3.2.3.: Guinier-Aufnahme des nach JUZA et al. bei 1170 K dargestellten ZnTe, $\lambda=154,051$ pm

3.3. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON NATRIUMSULFID

Wasserfreie Alkalimetallchalkogenide werden nach KLEMM et al. [63] aus den Elementen in flüssigem Ammoniak dargestellt. Diese Darstellungsmethode ist sehr aufwendig, da dafür vorher die Alkalimetalle geseigert und destilliert werden müssen. Außerdem ist für nahezu jedes Chalkogenid eine spezielle, recht komplizierte Glasapparatur erforderlich. Eigene Versuche, die Chalkogenide direkt aus Schwefel und gereinigtem Metall darzustellen, führten zu inhomogenen Präparaten, die für weitere Experimente unbrauchbar waren.

Auf der Suche nach einem geeigneten Präparationsverfahren wurde die von COUTOIS [64,65] publizierte Methode, eine Entwässerung des Nonahydrats des Na_2S , erprobt. Die Versuche führten zu einem, bis auf Spuren, wasserfreien Natriumsulfid. Bei diesem Verfahren wird $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fein zerrieben und 14 Tage bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator aufbewahrt. Die Umgebungstemperatur wird an den letzten beiden Tagen auf 310 K erhöht. Dadurch wird das Kristallwasser bis auf ca. 4% entfernt. Anschließendes Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 970 K führt zu einem Natriumsulfid, das nur noch ca. 0,2% Wasser enthält. In Abwandlung der Darstellungsmethode von COURTOIS wurde bei der vorliegenden Arbeit das Rohprodukt zuerst im Ölpumpenvakuum auf 970 K erhitzt und dann nach 2 Tagen mit 5% H_2 -haltigem Argon 48 Stunden bei dieser Temperatur

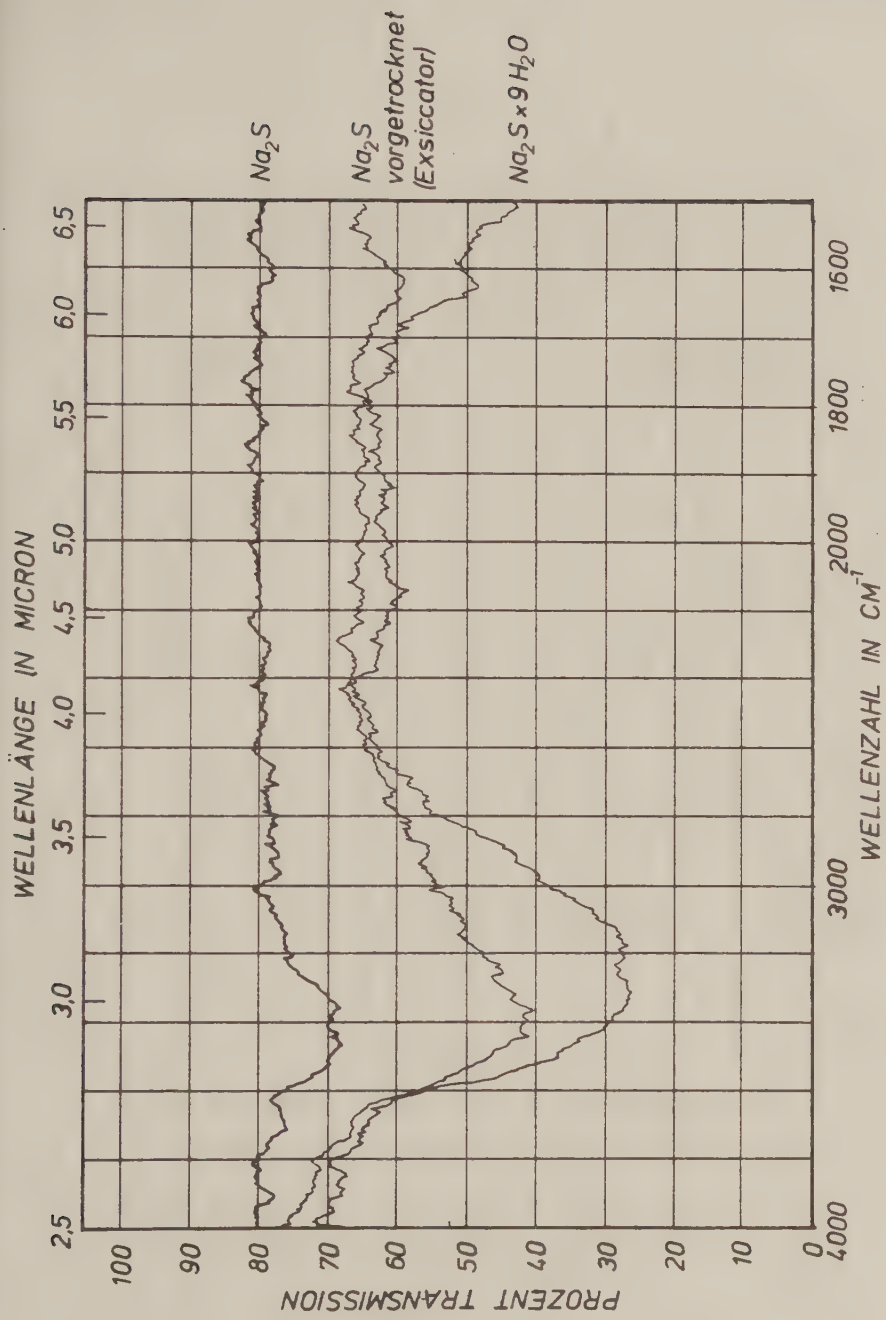


Abb. 3.3.-1. IR-Spektren von Natriumsulfid.

getempert. Das weiße Präparat war sehr feuchtigkeits-empfindlich. Beim Verreiben mit KBr zur Aufnahme des Infrarotspektrums verfärbte sich das Sulfid unter Wasseraufnahme gelblich. Der schwache H_2O -Peak im IR-Spektrum ist vermutlich auf diese Aufnahme der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen (siehe Abbildung 3.3.-1.)

Tab.3.3.-1.: Pulverdaten des nach COURTOIS dargestellten Na_2S , Indizierung als kubisches Na_2S , $a=658,4 \pm 0,7$ pm, $V_Z=171,9$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
1	1	1	6	4117	4106
2	0	0	4	5471	5480
2	2	0	10	10937	10949
3	1	1	2	15071	15071
4	0	0	3	21910	21916
3	3	1	1	26021	26014
4	2	2	8	32861	32873
5	1	1	1	36987	36891

Die Elementaranalyse des Präparats, bei der der Na-Gehalt acidimetrisch bestimmt wurde, ergibt einen für Na_2S zu hohen Schwefelgehalt. Das ist eventuell darauf zurückzuführen, daß die Probe etwas Natriumpolysulfid enthält.

Analysenwerte:

berechnete Werte: Na: 58,91% S: 41,09%

ermittelte Werte: Na: 57,89% S: 43,21%

Alle weiteren, im Rahmen dieser Arbeit benutzten Chemikalien, sowie deren Reinheitsgrade und Hersteller sind der nachfolgenden Liste zu entnehmen.

Substanz	Hersteller	angegebener Reinheitsgrad in %
Cr	Fluka	99,995
Se	"	99,9
Te	"	99,7
ZnS	"	99,7
ZnSe	Ventron	99,999
CrCl ₂	"	99,995
SeO ₂	Ega	99,8
S	Riedel de Haen	99,5
Cr-Acetylacetonat	Merck	98,9%

Chrom(II)-acetatdihydrat und Tripyridinchrom(III)-chlorid wurden aus den Beständen des Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums der Abteilung zur Verfügung gestellt.

4. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG BINÄRER UND TERNÄRER CHROMCHALKOGENIDE

4.1. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CHROMSULFIDEN

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, führen die aus der Literatur bekannten Darstellungsverfahren für Cr_2S_3 nicht zu stöchiometrisch zusammengesetzten Präparaten. Neben der Methode von HARALDSEN [39,40] und JELLINEK [41], durch Reaktion von Cr-Metall mit elementarem Schwefel Cr_2S_3 darzustellen, hatten VALLET et al. [42] sowie LAPLUYE und ABELLO [43] Chromsulfide durch Reaktion verschiedener Chromverbindungen mit H_2S -Gas präpariert. RÜDORFF und STEGMANN [61] sowie RADZHOVSKAJA und OGANE-SIAN [63] setzten wasserfreies CrCl_3 im H_2S -Gasstrom bei 930 bzw. 1270 K zu Cr_2S_3 gemäß:



um.

Dieses Darstellungsverfahren ist bisher das einzige, das zu stöchiometrisch reinem Cr_2S_3 führt. Das Präparat erwies sich jedoch bei Festkörperreaktionen als sehr reaktionsträge [4]. Daher wurde hier nach einem Darstellungsverfahren gesucht, nach dem sowohl stöchiometrisch zusammengesetztes, als auch reaktives Cr_2S_3 dargestellt werden kann. Als Ausgangsverbindungen dienten dabei Chromverbindungen mit organischen Anionen bzw. Liganden, rein anorganische Chromsalze sowie elementares Chrom. Die Ausgangssubstanzen wurden im H_2S -Gasstrom bei ver-

Tab.4.1.-1.: Ausgangssubstanzen und Darstellungsbedingungen für die Präparation von Cr_2S_3 im H_2S -Gasstrom

Ausgangssubstanz	Temperatur in K	Zeit
Chrom(II)-acetat	770	24 h
" "	870	24 h
" "	970	24 h
" "	1070	24 h
" "	1270	24 h
" "	670	4 d
" "	770	21 d
Chrom(II)-acetat oxidiert	1020	24 h
" "	1020	6 d
" "	770	6 d
$\text{CrCl}_3 \times 3\text{pyridin}$	770	4 d
" "	1270	24 h
Chromacetylacetonat	550	24 h
" " "	770	24 h
" " "	1020	24 h
Chrom(II)-chlorid	770	2 d
Chrom(III)-chlorid	920	6 d
" "	1270	3 d
Chrom	1170	6 d
"	1370	6 d

schiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten umgesetzt, um für die jeweilige Ausgangssubstanz die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Die Temperaturen, Temperzeiten und eingesetzten Verbindungen sind Tabelle 4.1.-1. zu entnehmen. Die Produkte wurden analytisch und röntgenographisch untersucht, einerseits um die Reinheit der Sulfide zu ermitteln, andererseits um Aussagen über Art und Ursache beobachteter Nebenprodukte und Verunreinigungen machen zu können.

4.1.1. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(II)-acetat

Die Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 mit Chrom(II)-acetat als Ausgangssubstanz wurden im Bereich zwischen 770 und 1270 K durchgeführt. Dabei konnte bei einer Temperzeit von 24 Stunden ab 970 K hexagonal-rhomboedrisches Cr_3S_3 beobachtet werden. Der Zusammensetzung der Formel Cr_2S_3 entsprach die bei 1070 K dargestellte Probe am genauesten.

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 51,95% S: 48,05%

ermittelte Werte: Cr: 50,89% S: 47,02%

Zusammensetzung: $\text{Cr}_{0,67}\text{S}$

Die Guinier-Aufnahme zeigt keine Fremdreﬂexe und läßt sich vollständig, entsprechend den von JELLINEK [41] ermittelten Gitterkonstanten des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 , indizieren.

Tab.4.1.-2.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 24 h Temperzeit, vollständige Indizierung als hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 ,
 $a=593,6^{+0,5}$ pm, $c=1666,3^{+3,0}$ pm, $V_Z=306,3$ cm³,
 $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1911	1923
1	0	1	4	2442	2458
1	0	2	4	3078	3099
1	0	4	2	5644	5664
1	1	0	5	6712	6735
1	1	2	2	7571	7590
1	1	3	10	8642	8658
2	0	4	1	12405	12399
1	1	6	10	14414	14428
2	1	4	1	19156	19134
3	0	0	8	20206	20206
3	0	3	2	22121	22129
1	1	9	5	24044	24045
2	2	0	1	26990	26941
2	2	3	5	28837	28864
0	0	12	3	30776	30771
2	2	6	5	34627	34634

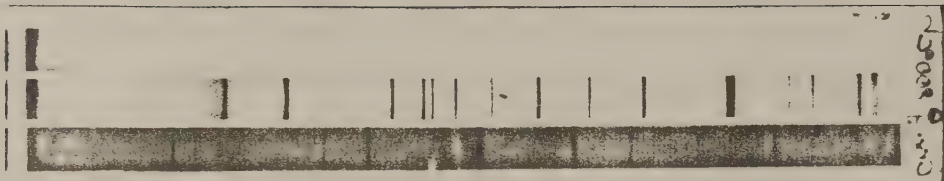


Abb.4.1.-1.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Die Analysenwerte der Proben, die bei 770 und 870 K dargestellt wurden, schwankten stark. Es wurden Chromgehalte zwischen 36,99% und 56,80% sowie Schwefelwerte zwischen 16,67% und 61,38% ermittelt. Daraus ist zu schließen, daß die Präparate nicht homogen sind. Die Reflexe der Guinier-Aufnahmen beider Präparate sind breit und diffus. Das Beugungsdiagramm der 770 K - Probe zeigt ausschließlich Reflexe des hexagonalen Cr_2O_3 , bei der bei 870 K präparierten Probe wurden neben Reflexen des Cr_2S_3 und des Oxids noch solche einer nicht identifizierbaren Substanz beobachtet. Das Oxid hat sich vermutlich durch Reaktion des Acetats mit Kristallwasser gebildet, da die Verbindung zwei Mol Kristallwasser enthält. Die Darstellungstemperaturen waren bei diesen Versuchen offensichtlich zu niedrig, um ein gut kristallines und sauberes Produkt zu erhalten.

Abb.4.1.-2.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-3.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 24 h Temperzeit, vollständige Indizierung als hexagonales Cr_2O_3 , $a=494,0^{+1,2}$ pm, $c=1357,0^{+6,4}$ pm, $V_Z=174,3$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_O	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$
1	0	2	2	4492	4503
1	0	4	2	8394	8365
1	1	0	3	9657	9648
2	0	4	2	18021	18013
1	1	6	2	21221	21221
3	0	0	2	28941	28944

Abb.4.1.-3.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 870 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-4.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 870 K und 24 h Temperzeit, indiziert als: a) hexagonales Cr_2O_3 , $a=494,3^{+1,1}$ pm, $c=1357,8^{+5,6}$ pm, $V_Z=174,2$ cm³, b) hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 , $a=592,3^{+1,4}$ pm, $c=1668,5^{+5,1}$ pm, $V_Z=305,5$ cm³, c) unbekante Substanz, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_O	$\sin^2\theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{calc}$ $\times 10^5$	Zuordnung
1	0	2	5	4484	4495	a
			6	8299		c
1	1	0	6	9601	9561	a
2	0	4	3	12457	12435	b
1	1	3	3	12457	12505	a
			3	17968		c
2	1	5	3	21093	21106	b
			2	27537		c
2	0	7	3	28785	28775	a
2	2	2	3	28785	28782	b
			1	35152		c

Die Präparate, die bei 970, 1170 und 1270 K dargestellt wurden, enthalten alle zu wenig Chrom bezogen auf Cr_2S_3 .

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 51,95% S: 48,05%

ermittelte Werte:

970 K: Cr: 49,62% S: 48,69%

1170 K: Cr: 50,10% S: 51,16%

1270 K: Cr: 51,05% S: 50,45%

Daraus lassen sich die Zusammensetzungen $\text{Cr}_{0,63}\text{S}$, $\text{Cr}_{0,60}\text{S}$ und $\text{Cr}_{0,62}\text{S}$ errechnen, also in Analogie zu den Ergebnissen von VALLET et al. [42], die ebenfalls Chrom-arme Verbindungen erhalten haben.

Die Röntgenaufnahmen der drei Präparate waren durchweg diffuser und linienärmer als das Beugungsdiagramm der bei 1070 K dargestellten Probe.

Tab.4.1.-5.: Pulverdaten des Präparats aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 970 K und 24 h Temperzeit, vollständige Indizierung als hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 , $a=594,4^{+0,9}$ pm, $c=1665,3^{+5,0}$ pm, $V_Z=306,8$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	2	1913	1925
1	1	0	2	6721	6722
1	1	3	10	8630	8647
1	1	6	10	14416	14424
3	0	0	8	20155	20167
2	2	3	1	28803	28815
0	0	12	1	30813	30806

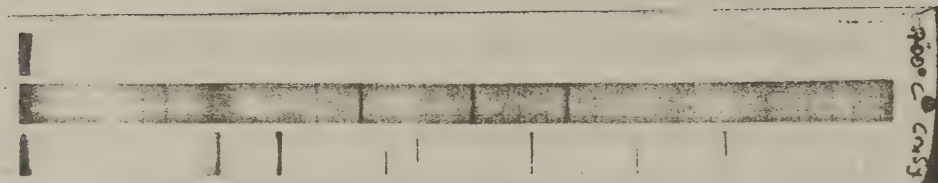


Abb.4.1.-4.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 970 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

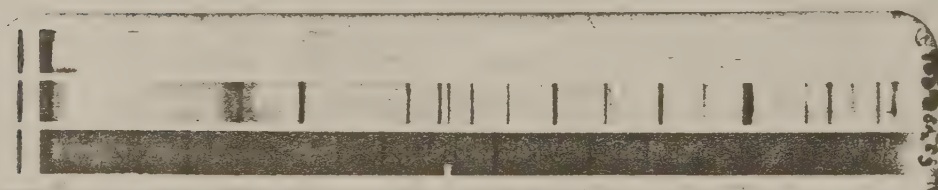


Abb.4.1.-5.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1170 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

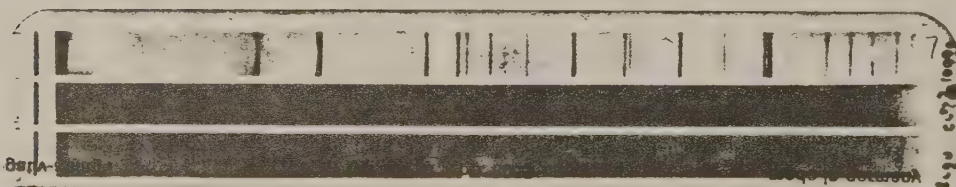


Abb.4.1.-6.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1270 K und 24 h Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-6.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat mit H_2S bei 1170 K und 24 h Temperzeit, vollständige Indizierung als hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 , $a=594,0^{+0,5}$ pm, $c=1667,2^{+2,9}$ pm, $V_Z=307,0$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{calc}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1902	1921
1	0	1	1	2447	2455
1	0	2	1	3105	3095
1	0	4	1	5668	5657
1	1	0	5	6703	6725
1	1	3	10	8629	8646
1	1	6	10	14384	14409
3	0	0	8	20176	20176
3	0	3	2	22107	22097
1	1	9	5	24029	24015
2	2	0	1	26936	26902
2	2	3	4	28825	28823
0	0	12	3	30743	30736
2	2	6	5	34558	34586

Tab.4.1.-7.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1270 K und 24 h Temperzeit, vollständige Indizierung als hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 , $a=593,9^{+0,5}$ pm, $c=1666,7^{+2,8}$ pm, $V_Z=306,8$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _o	$\sin^2\theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{calc}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1912	1922
1	0	1	1	2424	2456
1	1	0	5	6727	6727
1	1	3	10	8631	8650
1	1	6	10	14400	14416
3	0	0	8	20183	20183
3	0	3	3	22116	22106
1	1	9	5	24033	24027
2	2	0	3	26901	26911
2	2	3	5	28863	28834
0	0	12	3	30760	30755
2	2	6	5	34587	34600

Versuche bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und längerer Temperzeit

Um zu überprüfen, ob bei geringeren Temperaturen, aber längeren Temperzeiten, Cr_2S_3 gebildet wird, wurden Versuche mit Chrom(II)-acetat im H_2S -Strom bei 670 K und 4 Tagen sowie 770 K und 21 Tagen Temperdauer durchgeführt.

Das Präparat, das bei 670 K und 4 Tagen Reaktions-

zeit erhalten wurde, zeigte selbst bei langen Belichtungszeiten kein Beugungsdiagramm. Die Analysenwerte lassen auf die Bildung von Nebenprodukten schließen, da ein für Cr_2S_3 viel zu geringer Schwefelgehalt ermittelt wurde.

Analysenwerte: Cr: 49,27% S: 26,61%

Über die Art der Verunreinigungen läßt sich nichts aussagen. Es lag kein Chrom(II)-acetat vor, gleichfalls kein Cr_2O_3 , das auch durch seine grüne Farbe zu erkennen gewesen wäre.

Die bei 770 K und 21 Tagen Temperzeit dargestellte Probe ergab eine Röntgenaufnahme, die sich fast vollständig als Cr_2O_3 indizieren ließ. Die Analysenwerte zeigten allerdings, daß partielle Sulfidbildung stattgefunden hatte. Dieses Sulfid war allerdings röntgenamorph, da keine Sulfidreflexe in der Röntgenaufnahme beobachtet wurden.

Analysenwerte: Cr: 61,85% S: 19,66%

Abb.4.1.-7.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 21 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-8.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 21 d Temperzeit, Indizierung als hexagonales Cr_2O_3 , $a=496,2^{+1,5}$ pm, $c=1363,6^{+8,1}$ pm, $V_Z=175,2$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2\theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{calc}$ $\times 10^5$
1	0	2	3	4469	4488
1	0	4	4	8301	8317
1	1	0	5	9595	9637
1	1	3	1	12508	12491
				18040	nicht indizierbar
1	1	6	5	21149	21124
2	1	4	1	27569	27592

4.1.2. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus oxidiertem Chrom(II)-acetat

Wenn Chrom(II)-acetatdihydrat einige Stunden der Luft ausgesetzt wird, verändert sich seine Farbe von weinrot nach dunkelgrün. Das Gewicht der Substanz erhöht sich dabei. Die Gewichtszunahme läßt sich jedoch nicht mit der Aufnahme stöchiometrischer Mengen an Wasser oder Sauerstoff korrelieren. Daher ist es nicht möglich, eine definierte Zusammensetzung des Oxidationsprodukts anzugeben. Wahrscheinlich ist das Cr^{2+} mit dem Luftsauerstoff zur dreiwertigen Stufe aufoxidiert worden. Zusätzlich hat die Verbindung nicht genau definierte Mengen H_2O aufgenommen. Daher kann man die Zusammensetzung $Cr_2O(CH_3COO)_4 \cdot xH_2O$ mit $x > 2$ als relativ wahr-

scheinlich annehmen. Da diese Substanz mehr Sauerstoff und Wasser enthielt, als das bisher zur Präparation benutzte Acetat, wurde es ebenfalls im H_2S -Strom umgesetzt, um den Einfluß von erhöhten Mengen an Sauerstoff und Wasser auf die Reinheit der Produkte zu überprüfen.

Das Oxidationsprodukt des Acetats wurde 24 Stunden bei 1070 K sowie 6 Tage bei 1070 K und 770 K im H_2S -Gasstrom getempert.

Das Präparat, das bei 1070 K innerhalb von 24 Stunden dargestellt wurde, verglichen mit den rechnerischen Werten für Cr_2S_3 , zu viel Chrom und zu wenig Schwefel. Das ließ darauf schließen, daß starke Verunreinigungen vorliegen müssen. In der Röntgenaufnahme der Probe konnten dann auch viele starke Reflexe des Cr_2O_3 festgestellt werden.

Analysenwerte: Cr: 58,40% S: 18,11%

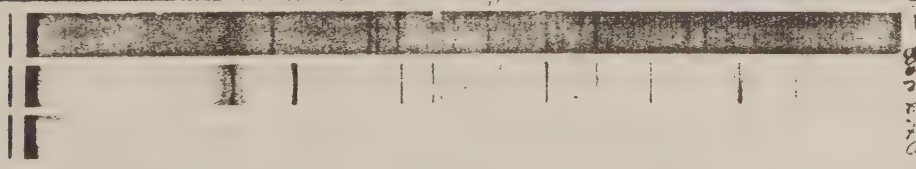


Abb. 4.1.-8.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 24 h Temperatur, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-9.: Pulverdaten des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 24 h Temperzeit, Indizierung als : a) hex.-rhom. Cr_2S_3 , $a=592,8^{+1,3}$ pm, $c=1667,2^{+6,9}$ pm, $V_Z=305,8$ cm³, b) hexagonales Cr_2O_3 , $a=496,0^{+1,4}$ pm, $c=1360,9^{+7,3}$ pm, $V_Z=174,5$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	1	1914	1920	a
1	0	2	5	4510	4497	b
1	1	0	1	6764	6753	a
1	0	4	5	8337	8341	b
1	1	3	4	8658	8673	a
1	1	0	4	9627	9648	b
1	1	3	8	12520	12531	b
1	1	6	4	14437	14435	a
3	0	0	5	20241	20259	a
2	1	4	1	27645	27637	b
2	2	3	3	28948	28933	a
3	0	0	3	28948	28944	b

Bei dem Präparat, das bei gleicher Temperatur, aber 6 Tagen Temperzeit dargestellt wurde, war in der Röntgenaufnahme kein Cr_2O_3 mehr zu beobachten. Es sind lediglich zwei Reflexe vorhanden, die nicht in das Beugungsdiagramm des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 einzuordnen sind. Diese Reflexe lassen sich jedoch auch keinem anderen bekannten Chromsulfid oder -oxid zuordnen. Die

Analysenwerte zeigen einen für Cr_2S_3 zu hohen Chrom- und einen zu geringen Schwefelgehalt an. Insgesamt ist die Probe jedoch deutlich weniger verunreinigt als die Substanz, die nach 24 Stunden Tempern erhalten wurde.

Analysenwerte: Cr: 52,52% S: 45,37%

Tab.4.1.-10.: Pulverdaten des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 6 d Temperzeit, Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=592,9\pm 0,9$ pm, $c=1663,3\pm 4,9$ pm, $V_Z=305,1$ cm³, $\lambda=1,54051$ pm

h	k	l	I ₀	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ x10 ⁵	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ x10 ⁵
0	0	3	5	1915	1929
1	0	1	3	2432	2464
			5	6854	nicht indizierbar
1	1	3	10	8669	8680
1	1	6	9	14454	14469
3	0	0	9	20274	20251
			2	22293	nicht indizierbar
1	1	9	4	24136	24117
2	2	3	4	28941	28931
2	2	6	4	34699	34720

Abb.4.1.-9.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 1070 K und 6 d Temperaturzeit, $\lambda=154,051$ pm

Das dritte Präparat, das aus oxidiertem Chrom(II)-acetat bei 770 K und 6 Tagen Reaktionszeit dargestellt wurde, hat gegenüber den berechneten Werten für Cr_2S_3 zu geringe Chrom- und Schwefelgehalte. Es liegen also neben dem Sulfid noch andere Substanzen in der Probe vor, die aber nicht charakterisiert werden konnten. Das Beugungsdiagramm der Probe enthielt bis auf einen Reflex nur Reflexe des Cr_2S_3 . Mit oxidischen Verunreinigungen der Probe ist zu rechnen, obwohl röntgenographisch kein Cr_2O_3 oder anderes bekanntes Oxid feststellbar war.

Analysenwerte: Cr: 48,45% S: 45,86%

Abb.4.1.-10.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 6 d Temperaturdauer, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-11.: Pulverdaten des Produkts aus oxidiertem Chrom(II)-acetat und H_2S bei 770 K und 6 d Temperdauer, Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=593,8^{+0,8}$ pm, $c=1668,8^{+4,3}$ pm, $V_Z=307,0$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{calc}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1916	1917
1	1	0	5	6750	6750
1	1	3	10	8644	8647
1	1	6	9	14410	14400
3	0	0	8	20193	20191
1	1	9	1	23995	23987
			1	27002	nicht indizierbar
2	2	3	1	28860	28839
2	2	6	1	34562	34591

4.1.3. Versuche zur Darstellung von Cr_3S_3 aus Tripyridinchrom(III)-chlorid

Wie bereits erwähnt, wurde Cr_2S_3 von RÜDORFF und STEGMANN [61] aus $CrCl_3$ und H_2S dargestellt. Diese Ausgangssubstanz ergibt ein sehr reines und stöchiometrisch zusammengesetztes Chrom(III)-sulfid. Setzt man $CrCl_3$ mit getrocknetem Pyridin in Anwesenheit von wasserfreiem $CrCl_2$ um, so erhält man nach ca. fünf Stunden $CrCl_3 \cdot 3\text{pyridin}$.

Diese Verbindung wurde ebenfalls im H_2S -Strom umgesetzt. Als Versuchsbedingungen waren einerseits 770 K und 4 d Temperzeit gewählt worden, um die von den oben

genannten Autoren gewählte Reaktionstemperatur zu unter-schreiten und eventuell reaktiveres Sulfid zu erhalten. Andererseits wurde die Reaktion bei 1270 K und 24 h durchgeführt, um das Produkt mit dem Sulfid vergleichen zu können, das von RADZHOVSKAJA und OGANESIAN [62] aus CrCl_3 im H_2S -Strom dargestellt wurde.

Das bei 770 K dargestellte Präparat war grob kris-tallin und metallisch glänzend. Die Analysenwerte zeigen für Cr_2S_3 einen leichten Chromunterschuß, die Röntgen-aufnahme enthielt zwar nur die stärksten Reflexe des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 , die jedoch auch bei höheren Beugungswinkeln noch scharf und gut zu vermes-sen waren.

Analysenwerte: Cr: 50,00% S: 47,60%

Tab.4.1.-12.: Pulverdaten des Produkts aus Tripyridin-chrom(III)-chlorid und H_2S bei 770 K und 4 d Temperzeit, vollständige Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=592,5^{+1,1}$ pm, $c=1668,3^{+5,9}$ pm, $V_Z=305,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	3	1918	1918
1	1	0	3	6770	6760
1	1	3	10	8685	8679
1	1	6	9	14454	14434
3	0	0	8	20285	20282
2	2	3	3	28976	28962
2	2	6	3	34694	34717

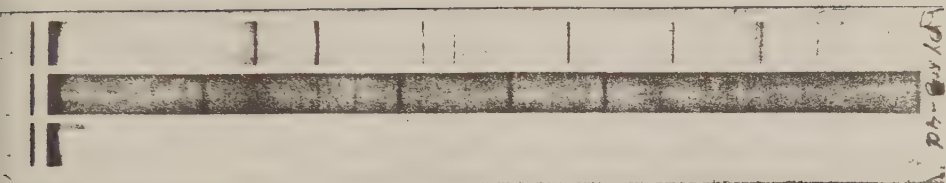


Abb.4.1.-11.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Tripyridinchrom(III)-chlorid und H_2S bei 770 K und 4 d Temperaturzeit, $\lambda=154,051$ pm

Das bei 1270 K dargestellte Präparat enthält offensichtlich Nebenprodukte, da die Analysenwerte für beide Elemente nicht den für Cr_2S_3 zu erwartenden Werten entsprechen. Die neben dem Sulfid vorhandenen Substanzen sind jedoch röntgenamorph. Die Röntgenaufnahme ließ sich vollständig als hexagonal-rhoboedrisches Cr_2S_3 indizieren.



Abb.4.1.-12.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Tripyridinchrom(III)-chlorid und H_2S bei 1270 K und 24 h Temperaturzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-13.: Pulverdaten des Produkts aus Tripyridin-Chrom(III)-chlorid und H_2S bei 1270 K und 24 h Temperatur, vollständige Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=593,7 \pm 0,7$ pm, $c=1665,6 \pm 3,6$ pm, $V_Z=306,3$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1916	1924
1	1	0	5	6727	6733
1	1	3	10	8652	8657
1	1	6	9	14399	14431
3	0	0	8	20199	20199
3	0	3	1	22103	22124
1	1	9	4	24038	24055
2	2	0	1	26992	26932
2	2	3	3	28867	28857
0	0	12	1	30824	30795
2	2	6	5	34594	34631

4.1.4. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chromacetylacetonat

Chromacetylacetonat erwies sich als ungeeignet zur Darstellung von Cr_2S_3 . Bei den Versuchen sublimierte die Verbindung fast vollständig und setzte sich in den kalten Zonen des Reaktionsrohres ab. Ein Versuch, die Umsetzung unterhalb der Sublimationstemperatur des Acetylacetonats durchzuführen, ergab, daß bei so niedriger Temperatur (550 K) noch keine Reaktion mit dem H_2S erfolgt.

4.1.5. Versuch zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(II)-chlorid

CrCl_2 als Ausgangssubstanz zur Präparation von Cr_2S_3 wurde über den Chemikalienhandel bezogen. Das graue, klumpige Produkt war feucht, so daß es sicher nicht die vom Hersteller angegebene Reinheit von 99,995% besaß. Nach der Reaktion mit dem H_2S bei 770 K über eine Zeit von 2 Tagen resultierte ein Präparat, dessen Röntgendiagramm die 7 stärksten Reflexe des Cr_2O_3 zeigte. Ferner wurden 7 Reflexe registriert, die keiner bekannten Chromverbindung, die hier in Betracht kommen konnte, zuzuordnen waren. Zu diesen nicht zuzuordnenden Reflexen zählte auch der stärkste, in dieser Aufnahme beobachtete Reflex. Es ist daher anzunehmen, daß die Substanz, der dieser stärkste Reflex zuzuordnen wäre, Hauptbestandteil der Probe ist. Die Elementaranalyse ergab jedoch keinen Anhaltspunkt, welche Substanz bzw. Substanzen hier neben Cr_2O_3 im Präparat vorliegen.

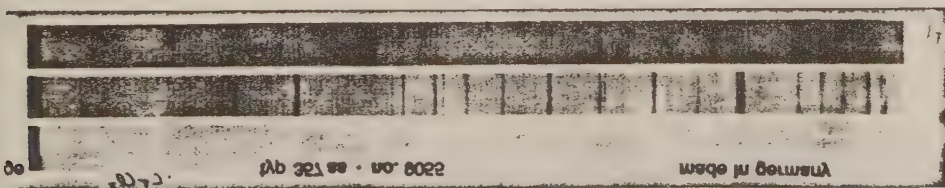


Abb.4.1.-13.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom(II)-chlorid und H_2S bei 770 K und 2 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-14.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom(II)-chlorid und H_2S bei 770 K und 2 d Temperzeit, Indizierung als hexagonales Cr_2O_3 , $a=494,5 \pm 1,8$ pm, $c=1354,7 \pm 9,5$ pm $V_Z=172,8$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$
1	0	2	2	1702	4529
			3	3174	
			2	4544	
			10	4722	
			3	6791	
			5	8101	
1	0	4	5	8429	8408
1	1	0	8	9754	9707
2	0	4	1	18092	16115
			1	18836	
			1	20736	
1	1	6	5	21295	21345
2	1	4	1	27934	27822
3	0	0	1	29041	29121

4.1.6. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus Chrom(III)-chlorid

Der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cr_2S_3 entsprachen die Präparate aus der Ausgangssubstanz $CrCl_3$ am besten. Sie wurden nach RÜDORFF und STEGMANN [61] bei 920 K mit 6 Tagen Temperzeit und nach RADZHOVSKAJA und OGANESIAN [62] bei 1270 K mit 3 Tagen Temperzeit

dargestellt. Dabei ist die Präparation bei tieferer Temperatur vorzuziehen, da das Produkt in höherer Ausbeute erhalten wird. Das ist darauf zurückzuführen, daß Chrom-(III)-chlorid bei 1270 K bereits spürbar sublimiert. Im Laufe der dreitägigen Temperung setzt sich ein großer Teil des Chlorids in den kalten Zonen des Reaktionsrohres als violette Kristalle ab, die wegen der niedrigen Temperatur nicht mehr mit dem H_2S -Gas reagieren. Die Elementaranalyse zeigte, daß die Produkte aus beiden Umsetzungen praktisch identisch sind. Die Abweichungen von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung des Cr_2S_3 liegen im Rahmen der Genauigkeit der Analysenverfahren.

Analysenwerte:

Präparat bei 920 K und 6 d:

Cr: 51,85% S: 48,20% Zusammensetzung: $\text{Cr}_{0,663}\text{S}$

Präparat bei 1270 K und 3 d:

Cr: 51,88% S: 48,23% Zusammensetzung: $\text{Cr}_{0,663}\text{S}$



Abb.4.1.-14.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 mit H_2S bei 920 K und 6 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-15.: Pulverdaten des Produktes aus CrCl_2 und H_2S bei 920 K und 6 d Temperzeit, vollständige Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=594,2^{+0,9}$ pm, $c=1664,3^{+2,8}$ pm, $V_Z=306,1$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	3	1920	1921
1	0	1	1	2428	2450
1	0	2	1	3079	3095
1	1	0	2	6701	6725
1	1	3	8	8580	8646
1	1	6	10	14368	14409
3	0	0	5	20220	20176
3	0	3	1	22093	22097
1	1	9	3	23976	24015
2	2	0	1	27007	26938
2	2	3	2	28857	28823
0	0	12	2	30690	30736
2	2	6	3	34635	34586

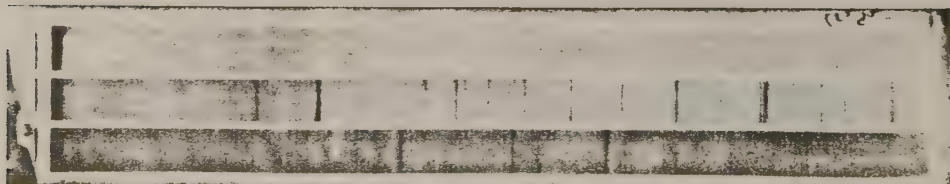


Abb.4.1.-15.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 und H_2S bei 1270 K und 3 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-16.: Pulverdiagramm des Produkts aus CrCl_3 mit H_2S bei 1270 K und 3 d Temperzeit, vollständige Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=594,0 \pm 1,1$ pm, $c=1667,0 \pm 3,1$ pm, $V_Z=306,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	3	1903	1920
1	0	1	1	2435	2450
1	0	2	1	3052	3089
1	1	0	2	6726	6735
1	1	3	8	8734	8664
1	1	6	10	14424	14428
3	0	0	5	20179	20199
3	0	3	1	22141	22130
1	1	9	3	24067	24046
2	2	0	1	26909	26938
2	2	3	2	28871	28863
0	0	12	2	30691	30718
2	2	6	3	34633	34633

4.1.7. Versuche zur Darstellung von Cr_2S_3 aus elementarem Chrom

Elementares Chrom wurde bei 1170 K 6 Tage im H_2S -Strom getempert. Die körnige Ausgangssubstanz veränderte sich dabei zu einem fest verbackenen, metallisch glänzenden Sinterblock, der sich nur schwer aus dem Korundschiffchen entfernen ließ. Der Querschnitt der Probe war im oberen Bereich grob kristallin und im unteren Bereich

massig. Die Analysenwerte beider Bereiche deuteten auf die Verbindung Cr_3S_4 hin, was durch das Röntgendiagramm bestätigt wurde.

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 54,89% S: 45,11%

ermittelte Werte: Cr: 55,01% S: 45,53%

Tab.4.1.-17.: Pulverdaten des Produkts aus Chrom mit H_2S bei 1170 K und 6 d Temperzeit, vollständige Indizierung als monoklines Cr_4S_4 , $a=596,4^{+1,3}$ pm, $b=343,7^{+0,9}$ pm, $c=1117,1^{+2,8}$ pm, $\beta=91,2^{+0,7}^\circ$, $V_Z=137,9$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	2	2	1868	1902
1	0	1	2	2174	2175
0	1	1	2	5491	5498
2	0	0	5	6645	6673
2	0	-2	1	8446	8451
1	1	-2	9	8568	8531
2	0	2	1	8699	8700
1	0	5	1	13699	13713
2	0	-4	1	14006	14034
1	1	-4	10	14211	14175
3	0	1	2	15630	15585
3	1	0	9	20029	20038
0	2	2	1	22018	21992
1	2	2	1	23722	23689

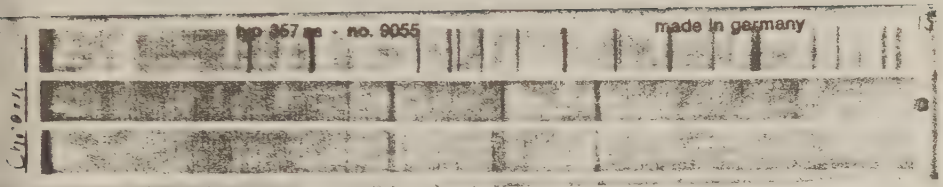


Abb.4.1.-16.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus Chrom
und H_2S bei 1170 K und 6 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

4.1.8. Darstellung von Chrom(III)-sulfid -Einkristallen durch chemische Transportreaktion

Einkristalle von Chromsulfiden wurden 1970 erstmals von LOVASZ und LUTZ [46] dargestellt. Sie benutzten die Methode der chemischen Transportreaktion und setzten AlCl_3 als Transportmittel mit Pulvern der jeweiligen Sulfide unterschiedlichen Temperaturgradienten aus. An Hand von Einkristall-Aufnahmen konnten die Autoren die Gitterkonstanten der von JELLINEK beschriebenen Chromsulfide Cr_7S_8 , Cr_5S_6 , CrS , Cr_3S_4 , hexagonal-rhomboedrischem Cr_2S_3 und trigonalem Cr_2S_3 ermitteln und bestätigen. Vermessungen von Chromsulfid-Einkristallen auf einem Einkristalldiffraktometer mit anschließender Strukturaufklärung sind aus der Literatur bislang nicht bekannt. Der einzige Strukturvorschlag für die hier untersuchte Verbindung, hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 wurde von JELLINEK an Hand von Pulverdaten gemacht. Die kristallographischen Daten des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 seien hier noch einmal zusammengefaßt:

Gitterkonstanten: $a=594,2 \text{ pm}$ $c=1664,3 \text{ pm}$ $Z=6 \text{ FE}$

Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr.148 [44])

Punktlagen bei hexagonaler Aufstellung:

$(0,0,0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3) +$

3 Cr in 3(b): $0,0,1/2$

3 Cr in 3(a): $0,0,0$

6 Cr in 6(c): $\pm(0,0,z)$ mit $z=1/3$

18 S in 18(f): $\pm(x,y,z; -y,x-y,z; y-x,-x,z)$

mit $x=1/3$, $y=0$, $z=1/4$

Punktlagen bei rhomboedrischer Aufstellung:

1 Cr in 1(b): $1/2, 1/2, 1/2$

1 Cr in 1(a): $0, 0, 0$

2 Cr in 2(c): $\frac{1}{3}(x, x, x)$ mit $x = 1/3$

6 S in 6(f): $\frac{1}{3}(x, y, z; z, x, y; y, z, x)$

mit $x=1/4, y=7/12, z=11/12$

JELLINEK bestimmte die kristallographischen Daten anhand einer Pulveraufnahme mit MoK_{α} -Strahlung. Beugungsanomalien wurden dabei nicht berücksichtigt. Tabelle 4.1.-18. gibt die beobachteten Intensitäten sowie die berechneten Werte nach JELLINEK wieder. Für die teils erheblichen Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten der Reflexe $(0\ 0\ 1)$ mit $l=3n$ gibt der Autor an, daß auf Grund bevorzugter Orientierung des Pulvers die meisten dieser Reflexe mit zu geringer Intensität beobachtet werden. Einige der berechneten Reflexe werden in der Tabelle zusammengefaßt und einem beobachteten gegenübergestellt. Damit soll nicht einem beobachteten Reflex zwei verschiedene d_{hkl} -Werte zugeordnet werden; Es handelt sich lediglich um Reflexe, die so nahe beieinander liegen, daß sie bei einer Pulveraufnahme mit MoK_{α} -Strahlung nicht getrennt zu sehen wären, z.B. $d_{211}=193,183\text{ pm}$ und $d_{108}=182,872\text{ pm}$.

Tab.4.1.-18.: Beugungsintensitäten des hex.-rhomb. Cr_2S_3

nach JELLINEK, hexagonale Indizierung

h k l	$10^{-3} \text{pF}_\text{C}^2$	$10^{-3} \text{pF}_\text{O}^2$	h k l	$10^{-3} \text{pF}_\text{C}^2$	$10^{-3} \text{pF}_\text{O}^2$
0 0 0	324	-	3 1 8	7	-
0 0 3	32	353	3 2 1	7	-
1 0 1	23	24	3 2 2	7	-
1 0 2	22	21	1 0 14	3	-
1 0 4	18	21	2 2 9	104	95
1 1 0	70	77	2 0 13	3	-
1 0 5	16	19	3 2 4	6	-
0 0 6	0	-	4 0 7	3	-
1 1 3	450	492	4 1 0	26	28
2 0 1	14	8	3 2 5	6	-
2 0 2	14	5	0 0 15	4	14
2 0 4	12	22	4 1 3	182	160
1 0 7	12	-	3 0 12	345	329
2 0 5	11	-	1 1 15	76	426
1 1 6	741	796	4 1 6	350	-
1 0 8	10	14	2 2 12	19	?
2 1 1	20	-	3 3 0	130	110
2 1 2	19	7	3 3 3	16	?
0 0 9	12	30	4 1 9	116	116
2 1 4	17	16	3 0 15	13	?
2 0 7	8	8	3 3 6	0	?
3 0 0	497	461	0 0 18	0	?
2 1 5	15	17	2 2 15	43	?
3 0 3	58	61	1 1 18	95	121
2 0 8	7	-	4 1 12	22	?
1 0 10	7	-	3 3 9	10	?
1 1 9	206	276	6 0 0	74	?
2 1 7	13	-	6 0 3	9	-
2 2 0	25	20	5 2 0	8	11
3 0 6	0	-	6 0 6	0	-
1 0 11	6	-	3 0 18	0	58
2 2 3	173	103	5 2 3	58	-
2 1 8	11	21	3 3 12	111	105
3 1 1	11	-	0 0 21	11	-
3 1 2	11	-	4 1 15	49	170
2 0 10	5	-	5 2 6	113	-
0 0 12	109	470	2 2 18	55	61
3 1 4	10	11	6 0 9	6	-
3 1 5	9	-	1 1 21	21	38
2 2 6	325	277	5 2 9	38	40
2 0 11	5	-	4 4 0	0	-
4 0 1	4	-	3 3 15	4	7
4 0 2	4	-	4 4 3	17	27
2 1 10	9	-	6 0 12	65	70
1 1 12	35	85	3 0 21	4	-
3 0 9	33	-	4 4 6	33	43
1 0 13	4	-	4 1 18	65	58
4 0 4	4	-	5 2 12	7	-
3 1 7	8	-	2 2 21	12	-
4 0 5	4	-	0 0 24	8	15
2 1 11	7	-	4 4 9	11	15

Betrachtet man die Tabelle weiterhin bezüglich der Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Werten, so erscheint es fragwürdig, ob eine solche Struktur mit den zwangsläufig begrenzten Messwerten einer Röntgenpulveraufnahme signifikant zu untermauern ist. Hinzu kommt, daß das beschriebene hexagonal-rhomboedrische Cr_2S_3 eine gewisse Phasenbreite besitzt, so daß eine Struktur mit regelmäßiger Anordnung der Kationenfehlstellen nicht einleuchtend erscheint.

Es wurden nun im Rahmen dieser Arbeit Cr_2S_3 -Einkristalle dargestellt und mit einem Einkristalldiffraktometer die Intensitätsdaten gesammelt. Durch vorherige Drehkristall-, Weissenberg- und Precession- Aufnahmen wurden die Kristallinität und die Gitterparameter überprüft.

Die für die kristallographischen Untersuchungen benutzten Kristalle wurden, wie die von LOVASZ und LUTZ [46] dargestellten, mittels chemischer Transportreaktion präpariert. Der Transport erfolgte im Temperaturgefälle von 1040 K nach 880 K. Als Transportmittel diente hier jedoch, im Gegensatz zu den oben genannten Autoren, nicht AlCl_3 , sondern CrCl_3 . Als Sulfid wurde aus CrCl_3 im H_2S -Strom dargestelltes, hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 eingesetzt. In die 25 cm lange Transportampulle wurden 1 g Cr_2S_3 und 3 g CrCl_3 eingewogen. Die Ampulle wurde 14 Tage im genannten Temperaturgefälle getempert. Danach hatten sich in der kälteren Zone silbrig glänzende, hexagonale Pättchen gebildet, die röntgenographisch als hex.-rhomb. Cr_2S_3 zu identifizieren waren.

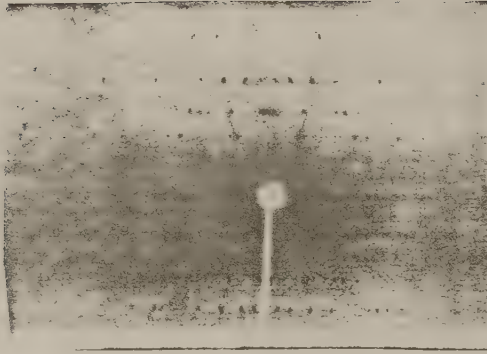


Abb.4.1.-17.: Drehkristall-Aufnahme des hex.-rhomb. Cr_2S_3 ,
Drehachse $a=593,8 \text{ pm}$, Mo_{α}^-- Strahlung, $\lambda=71,069 \text{ pm}$

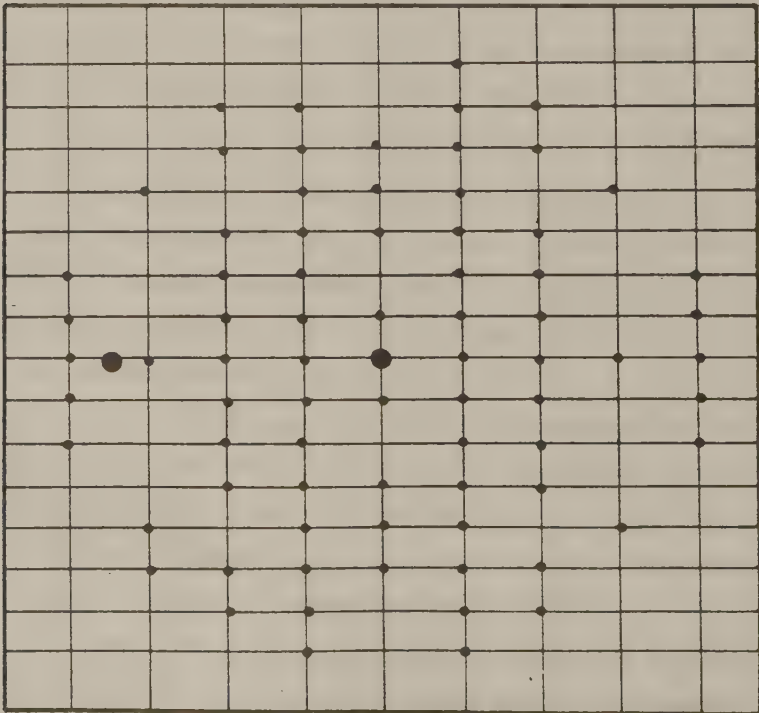


Abb.4.1.-18: Reziprokes Gitter der 0. Schicht des hex.-
rhomb. Cr_2S_3 , Drehung um die a -Achse, $(0 \ 1 \ 1)$ -Ebene

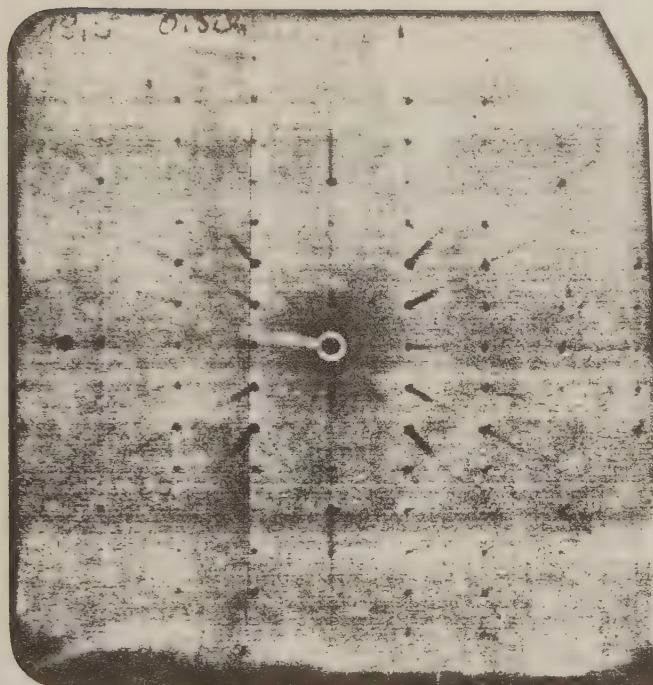


Abb.4.1.-19.: Precession-Aufnahme der 0. Schicht des hex.-rhomb. Cr_2S_3 , Drehung um die a-Achse, (0 1 1)-Ebene

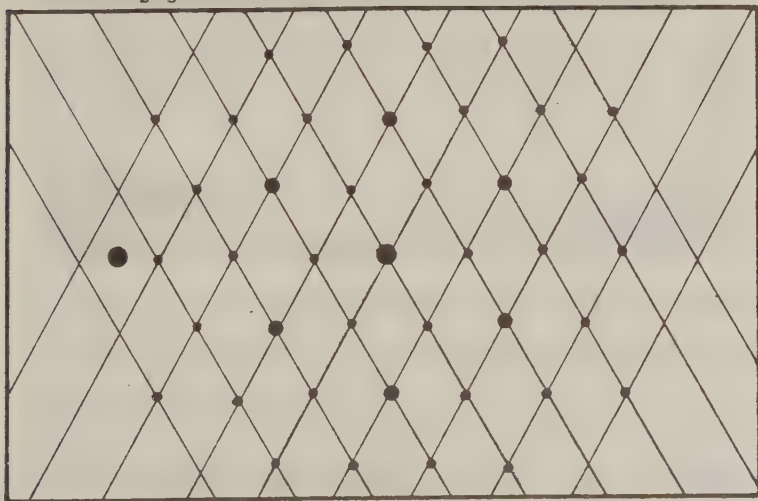


Abb.4.1.-20.: Reziprokes Gitter der 0. Schicht des hex.-rhomb. Cr_2S_3 , Drehung um die c-Achse, (1 1 0)-Ebene



Abb.4.1.-21.: Precession-Aufnahme der 0.Schicht des hex.-
rhomb. Cr_2S_3 , Drehung um die c-Achse, (1 1 0)-Ebene,
 $\lambda=71,069 \text{ pm}$

Die Weissenberg-Aufnahme wurde im Winkelbereich von 247° über $360^\circ (0^\circ)$ bis 107° gedreht, d.h. über 220° Drehwinkel für die Belichtung des Films. Es wurde um die a-Achse gedreht. Daher ist in der Aufnahme der hexagonale Winkel nicht zu erkennen, sondern nur die Winkel α und β , die beide 90° betragen. Der hexagonale Winkel ist auf der obigen Precession-Aufnahme, bei der der Kristall um die c-Achse gedreht wurde, zu erkennen.

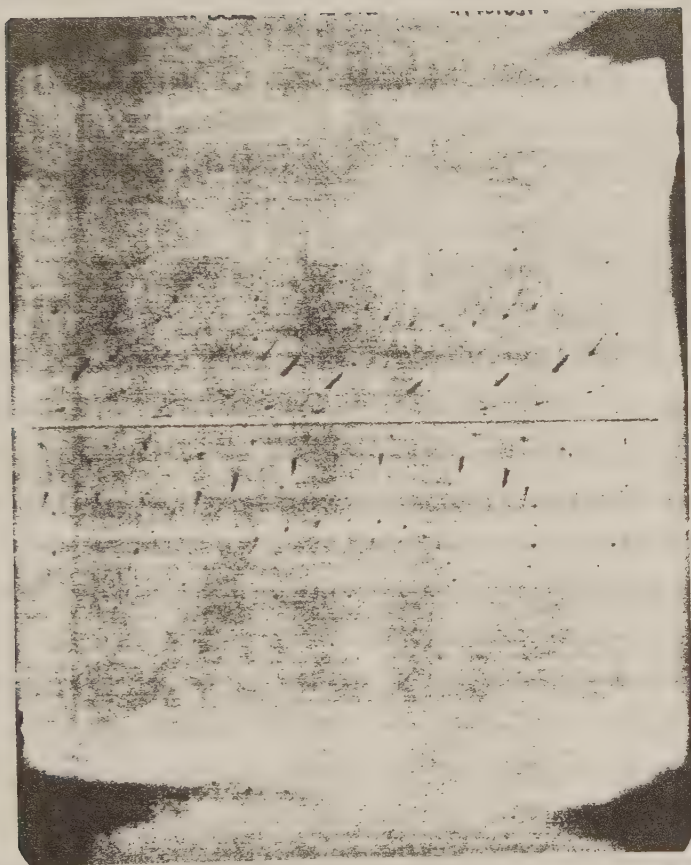


Abb.4.1.-22.: Weissenberg-Aufnahme der 0.Schicht des hex.-rhomb. Cr_2S_3 , Drehung um die a-Achse, Winkelbereich: 247° bis 107° , $\lambda=71,069 \text{ pm}$

Aus der Drehkristall-Aufnahme läßt sich die Gitterkonstante der a-Achse zu $a_0=593,8 \text{ pm}$ bestimmen. Aus der Weissenberg-Aufnahme ergibt sich die Gitterkonstante

der c-Achse zu $c_0 = 1668,8$ pm. Die Gitterkonstanten stimmen mit den von JELLINEK ermittelten Gitterkonstanten ($a = 593,7$ pm, $c = 1669,8$ pm) des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 im Rahmen der bei Einkristallen zu erreichenden Genauigkeit gut überein. Das Zellvolumen beträgt $V_Z = 306,9 \text{ cm}^3$.

Bei den Intensitätsmessungen am Cr_2S_3 -Kristall wurden 974 Reflexe vermessen. Nach der Datenreduktion verblieben 316 Symmetrie-unabhängige Reflexe, die die Auslöschungsbedingungen für die Raumgruppe $R\bar{3}$, hkil: $-h+k+l=3n$, erfüllen. Mit diesen Daten wurde eine Patterson-Synthese gerechnet. Vergleiche zwischen dem Strukturvorschlag von JELLINEK [41] und dieser Patterson-Synthese zeigten, daß das Strukturmodell bis auf einige schwache Peaks, die auch auf Abbrucheffekte zurückzuführen wären, gut mit den Daten übereinstimmt. Daraufhin wurde mit den von JELLINEK vorgeschlagenen Punktlagen eine Fourier-Synthese gerechnet. Nach sechs Verfeinerungsrechnungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate resultierte ein R-Wert von 83,6%. Um festzustellen, welche der Punktlagen für die schlechte Übereinstimmung geändert werden müssen, wurden zunächst nur die Schwefelparameter freigegeben. Nach erneuter Verfeinerung resultierte ein R-Wert von 48,8%. Dabei wurden die Parameter nur geringfügig verschoben. Die Schwefellagen waren:

vor der Verfeinerung $x=0,33333$, $y=0,00000$, $z=0,25000$;
nach der Verfeinerung $x=0,33436$, $y=0,00059$, $z=0,25033$.

Die Schwefelparameter weichen demnach zwar nur gering-

fällig von den angegebenen Lagen ab, beeinflussen den R-Wert jedoch so erheblich, daß davon ausgegangen werden kann, daß diese geringen Abweichungen für die Struktur signifikant sind.

Die Verfeinerung der Chrom-Lagen senkte den R-Wert noch einmal beträchtlich. Bei einem R-Wert von 22,1% ergaben sich folgende Parameter:

	vor der Verfeinerung	nach der Verfeinerung
Cr 1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
Cr 2	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,50021)
Cr 3	(0, 0, 0,3333)	(0, 0, 0,3375)
Cr 4	(0, 0, 0,6666)	(0, 0, 0,1760)

Die Parameter von Cr1, Cr2 und Cr3 ändern sich nur unwesentlich, während die Cr4-Lage erheblich verschoben wird. Zusätzlich wurde der Besetzungsfaktor dieser Lage von 1,000 auf 2,183 und der anisotrope Temperaturfaktor von 0,0500 auf 4,0000 geändert. Diese völlig unrealistischen Werte weisen darauf hin, daß die vorgegebene Lage so stark vom Realgitter abweicht, daß eine Angleichung nicht möglich ist. Die in der Verfeinerung errechnete Position (0, 0, 0,176) entspricht einer Lage des NiAs-Gitters, die nach JELLINEK nicht besetzt ist. Er stellt 18 Schwefellagen 12 Chromlagen gegenüber, es müssen also 6 Kationenplätze im AB-Gitter des NiAs-Typs unbesetzt bleiben. Diese Plätze haben die Parameter (0, 0, 0,1666) und (0, 0, 0,8333). Im Hinblick auf die effektiv vorhandenen 12 Chromatome pro Elementarzelle

ist es nur dann möglich, die beiden zusätzlichen Atomlagen zu besetzen, wenn der Besetzungsfaktor aller Kationenplätze auf $2/3$ reduziert wird. Daraus würde eine rein statistische Besetzung der Kationenlagen resultieren. Bei einer Verfeinerung dieses Modells konnte jedoch lediglich ein R-Wert von 86,2% erreicht werden. Damit kann eine rein statistische Besetzung der Chrompositionen ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit, alle Kationenplätze zu berücksichtigen, besteht darin, einige Positionen vollständig zu besetzen und dafür den Besetzungsfaktor der verbleibenden Positionen entsprechend zu verringern. Da nach JELLINEK die Schichten mit $z=0$, $1/3$ und $2/3$ vollständig besetzt sein sollen, wurden bei den Verfeinerungen die Lagen $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 1/3)$ und $(0, 0, 2/3)$ vollständig, die übrigen Lagen nur zu $1/3$ belegt. Der erhaltene R-Wert von 68,4% zeigt, daß dieses Modell besser als die statistische Belegung, aber dennoch nicht mit dem Realgitter in Einklang zu bringen ist.

Im Folgenden wurden die sechs möglichen Chrompositionen einzeln freigegeben. Dabei sollte festgestellt werden, welche Parameter mit den Kristalldaten übereinstimmen und welche besonders starke Abweichungen zeigen. Bei diesen Rechnungen ergaben sich R-Werte von 44,2%-54,6% bei den Verfeinerungen der Parameter, die sich nur geringfügig veränderten $(0, 0, 0; 0, 0, 1/6; 0, 0, 1/2; 0, 0, 5/6)$. Bei den Verfeinerungen für die beiden Lagen $(0, 0, 1/3)$ und $(0, 0, 2/3)$ resultierten wesentlich klei-

nere R-Werte (28,3 bzw. 24,5%), dafür wurden jedoch die z-Parameter beider Lagen aus der Elementarzelle geschoben (0, 0, -0,27; 0, 0, -1,8555). Daraus ist zu ersehen, daß die beiden Lagen nicht mit dem Realgitter übereinstimmen.

Der beste R-Wert, der bei den durchgeführten Rechnungen erhalten wurde (21,2%), resultierte aus der Verfeinerung der z-Parameter der Cr-Lagen (0, 0, 1/6), (0, 0, 1/3) und (0, 0, 2/3), sowie der Schwefellagen (1/3, 0, 1/4). Dabei wurden die Cr-Parameter zu den folgenden Werten verändert:

vor der Verfeinerung	nach der Verfeinerung
0, 0, 0,16666	0, 0, 0,1692
0, 0, 0,33333	0, 0, 0,3339
0, 0, 0,66666	0, 0, 4,0000

Die Lage (0, 0, 2/3) wird also aus der Zelle in einen Ursprung verlegt, bei einem Besetzungsfaktor von 2,1827 und einem anisotropen Temperaturfaktor von 4,0. Die S-Lagen wurden, wie schon bei anderen Rechnungen zu beobachten war, nur geringfügig verschoben.

Vor der Verfeinerung $x=0,33333$, $y=0,00000$, $z=0,25000$,
nach der Verfeinerung $x=0,3354$, $y=0,0007$, $z=0,2476$

In diesem Gitter ist offensichtlich die Cr-Lage (0, 0, 2/3) falsch, da sie vom Verfeinerungsprogramm völlig unkontrolliert verschoben wird.

Bei dieser Rechnung ist die Liste der Reflexe, bei denen die Abweichung der F_o - von den F_c -Werten mehr als 2σ beträgt, besonders interessant. Alle Reflexe dieser

Liste haben Indices (hkl) mit $l=3n$. Das deutet darauf hin, daß das Gitter eine Überstruktur besitzen muß. Um das zu überprüfen, wurden Rechnungen mit direkten Methoden durchgeführt. Anhand der E-Werte können dabei Aussagen über vorliegende Überstruktursequenzen gemacht werden. Aus diesen Rechnungen konnte eine Sequenz zu Modulo drei errechnet werden, d.h. die c-Achse muß verdreifacht werden. Zusätzlich konnte durch Wilson-Plots ein Symmetrietest durchgeführt werden, der überraschenderweise ergab, daß das Cr_2S_3 -Gitter nicht zentrosymmetrisch ist. Zentrosymmetrie konnte lediglich bei dem Wilson-Plot der Überstrukturreflexe beobachtet werden. Diese, durch die Überstruktur aufgeprägte Zentrosymmetrie täuscht bei den Pulverdaten des Cr_2S_3 eine allgemeine Zentrosymmetrie vor, da die Überstrukturreflexe besonders starke Intensitäten besitzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Cr_2S_3 eine Struktur besitzt, die mit dem von JELLINEK vorgeschlagenen Modell in Bezug auf die Schwefellagen weitgehend identisch ist, in Hinsicht auf die Chromlagen jedoch nur zum Teil übereinstimmt. Dabei sind besonders die beobachteten Überstrukturphänomene sowie das Fehlen der Zentrosymmetrie hervorzuheben. Eine endgültige Lösung der Struktur steht bislang noch aus, da das hierfür erforderliche Programm zur Bestimmung der Kristallstruktur mit direkten Methoden im Rechenzentrum noch nicht zur Verfügung steht.

Tab.4.1.-19.:Tabelle der Atomparameter des hex.-rhomb.

Cr_2S_3 nach 6 Verfeinerungszyklen, R-Wert $R=21,23\%$

Atom	x/a	y/b	z/c	Besetzungs- faktor	Temperatur- faktor
Cr1	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0238
Cr2	0,0000	0,0000	0,1692	0,5000	0,0030
Cr3	0,0000	0,0000	0,3339	0,5000	0,0424
Cr4	0,0000	0,0000	0,5000	1,0000	0,0040
Cr5	0,0000	0,0000	4,0000	2,1929	4,0000
S	0,3354	0,0007	0,2476	1,0000	0,0126

Tab.4.1.-20.: Symmetrietest für die Reflexe des hex.-rhomb.

Cr_2S_3 , ohne Überstrukturreflexe

Mittelwerte von	theoretisch		berechnet	
	zentrisch	azentrisch	zentrisch	azentrisch
E	0,798	0,886	0,538	0,000
E^2	1,000	1,000	1,069	0,000
$E(E-1)$	0,968	0,731	1,552	0,000
E^3	1,594	1,330	2,840	0,000
E^4	3,000	2,000	8,533	0,000

Tab.4.1.-21.: Symmetrietest für die Reflexe des hex.-rhomb.

Cr_2S_3 , nur Überstrukturreflexe, (hkl) mit $l=3n$

Mittelwerte von	theoretisch		berechnet	
	zentrisch	azentrisch	zentrisch	azentrisch
E	0,798	0,886	0,775	0,000
E^2	1,000	1,000	1,059	0,000
$E(E-1)$	0,968	0,731	1,179	0,000
E^3	1,594	1,330	1,931	0,000
E^4	3,000	2,000	4,049	0,000

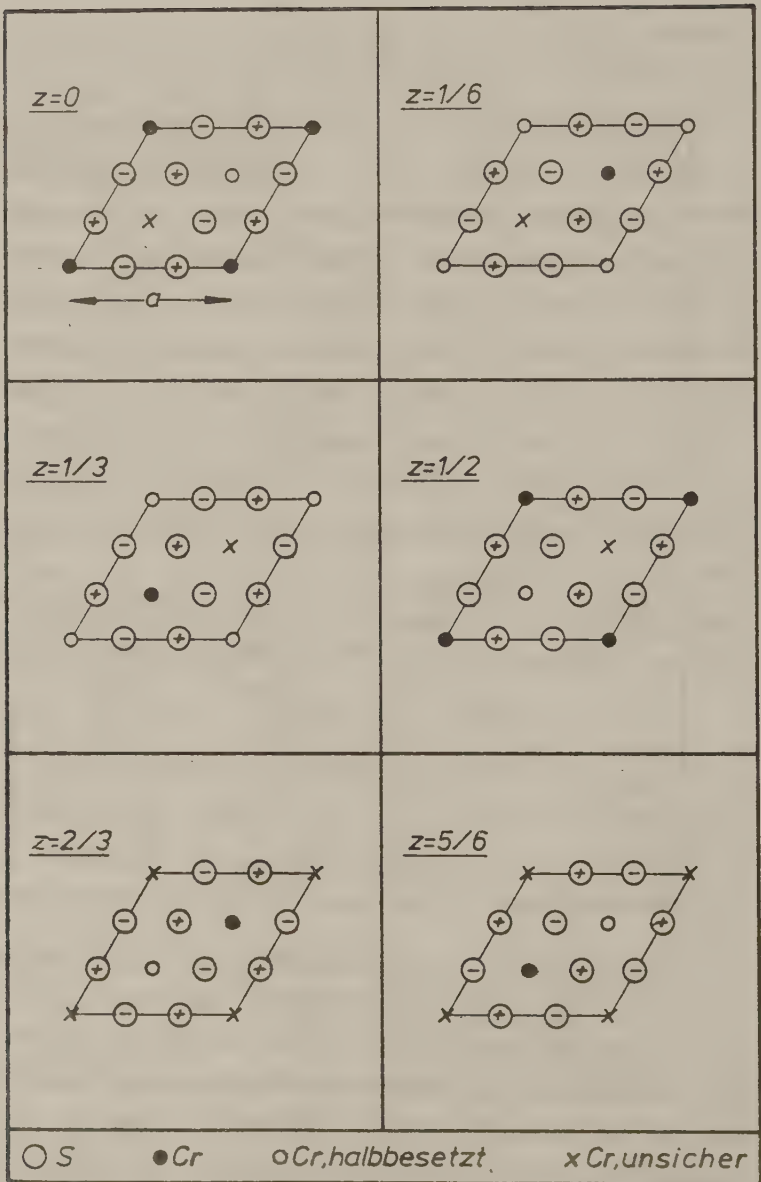


Abb. 4.1.-23.: Cr_2S_3 -Gitter nach der Verfeinerung

4.2. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CHROMCHALKO- GENOCHLORIDEN

4.2.1. Umsetzung von CrCl_3 mit Cr_2S_3

Bereits bei früheren Arbeiten [4] wurden Gemenge von CrCl_3 und Cr_2S_3 getempert, um Chalkogenochloride darzustellen. Dabei wurden Mischungen von $2\text{CrCl}_3:11\text{Cr}_2\text{S}_3$ bei Temperaturen zwischen 970 K und 1270 K bei Temperzeiten von 24 Stunden bis 14 Tagen in Quarzampullen getempert, um die Verbindung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ zu erhalten. Bei kurzen Temperzeiten wurde keine Reaktion zwischen den beiden Ausgangsverbindungen beobachtet, in den Röntgenaufnahmen waren die Beugungsdiagramme sowohl des CrCl_3 als auch des hexagonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 zu beobachten. Wurde längere Zeit getempert, sublimierte das CrCl_3 aus der Reaktionsmischung in den kälteren Teil der Ampulle, es resultierte ein Röntgendiagramm des reinen Cr_2S_3 . Da es bei diesen Arbeiten das Ziel war, $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ darzustellen, war der Chloridanteil in der Ausgangsmischung sehr gering. Bereits bei den Versuchen, Cr_2S_3 -Einkristalle durch chemische Transportreaktion darzustellen, wurde hingegen mit einem Überschuß an CrCl_3 gearbeitet. Dabei waren keine ternären Verbindungen zu beobachten.

Um festzustellen, ob aus $\text{CrCl}_3/\text{Cr}_2\text{S}_3$ -Gemischen überhaupt ternäre Verbindungen zu erhalten sind, sollten Gemenge aus CrCl_3 und Cr_2S_3 mit hohem Chlorid-Überschuß bei gegenüber der Transportreaktion erheblich erhöhten

Temperaturen getempert werden. Bei völligem Abreagieren des Sulfids müßten dann nur noch neu gebildete Verbindungen zu beobachten sein, da das überschüssige Chlorid völlig aus der Reaktionszone absublimiert wäre. Bei unvollständiger bzw. nicht erfolgter Reaktion wäre dann ein steigender Anteil Cr_2S_3 bzw. ausschließlich das Sulfid zu beobachten.

Für diese Versuche wurde eine Mischung hergestellt, die nur 10 mol% Cr_2S_3 enthielt. Dieses Gemisch wurde bei der maximal erreichbaren Temperatur von 1370 K 14 Tage getempert. Dabei wurde ein Teil des Gemenges in Quarzampullen eingeschmolzen, der andere Teil im offenen Reaktionsrohr unter strömendem Argon getempert.

Vergleiche der resultierenden Präparate zeigten, daß sich sowohl bei den Versuchen in abgeschlossenen Ampullen als auch im Argon-durchströmten Reaktionsrohr keine ternären Verbindungen bildeten. Bei den Versuchen in Ampullen enthielt das Produkt noch etwas CrCl_3 , bestand ansonsten jedoch nur aus Cr_2S_3 . Die Probe aus dem Reaktionsrohr bestand nur aus Cr_2S_3 . Das ist dadurch zu erklären, daß im offenen Rohr das sublimierende Chlorid aus dem Reaktionsraum völlig abtransportiert wird, während in der Ampulle beim Überschreiten der Sublimationstemperatur des CrCl_3 eine CrCl_3 -Atmosphäre gebildet wird, aus der dann beim Abkühlen der Probe wieder festes CrCl_3 kristallisiert, das sich teilweise auch auf dem Cr_2S_3 -Bodenkörper absetzt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß aus CrCl_3 und Cr_2S_3 bis 1370 K keine ternäre Verbindung darzustellen ist. Das Sulfid ist extrem reaktionsträge und thermodynamisch stabil und damit als Reaktionspartner für CrCl_3 ungeeignet. Möglicherweise ist eine Reaktion zwischen Cr_2S_3 und CrCl_3 oberhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur von 1620 K [69] möglich, bei der Cr_2S_3 unter Abgabe eines Schwefelatoms schmilzt. Diese denkbare Reaktion konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht überprüft werden, da Öfen, die so hohe Temperaturen erreichen, nicht zur Verfügung standen.

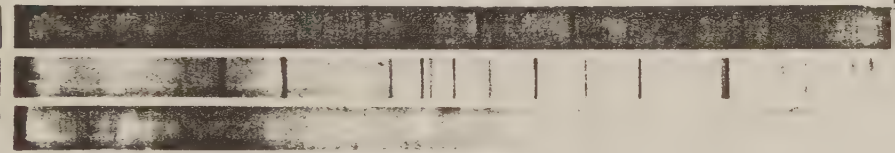


Abb.4.2.-1.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 und Cr_2S_3 bei 1370 K und 14 d Temperzeit im Reaktionsrohr unter Argonspülung, $\lambda=154,051$ pm

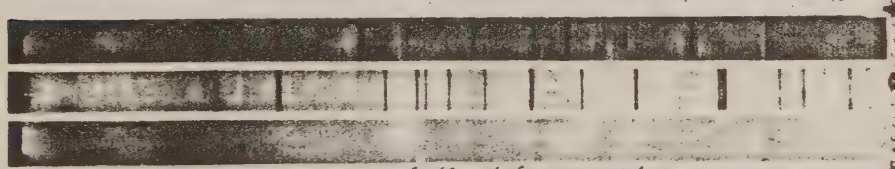


Abb.4.2.-2.: Guinier-Aufnahme des Präparats aus CrCl_3 und Cr_2S_3 bei 1370 K und 14 d Temperzeit in einer abgeschmolzenen Quarzampulle unter Argon, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.1.-1.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 und Cr_2S_3 bei 1370 K und 14 d Temperzeit im Reaktionsrohr unter Argonspülung, vollständige Indizierung als hex.-rhom. Cr_2S_3 , $a=593,9^{+0,5}$ pm, $c=1666,6^{+2,9}$ pm, $V_Z=306,4$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1913	1923
1	0	1	4	2448	2457
1	0	2	4	3076	3097
1	0	4	2	5649	5663
1	1	0	5	6715	6733
1	1	2	2	7578	7592
1	1	3	10	8644	8658
2	0	4	1	12408	12399
1	1	6	10	14416	14430
2	1	4	1	19153	19137
3	0	0	8	20204	20206
3	0	3	2	22123	22129
1	1	9	5	24056	24045
2	2	0	1	26982	26951
2	2	3	5	28841	28863
0	0	12	3	30772	30772
2	2	6	5	34623	34635

Tab.4.2.-2.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 und Cr_2S_3 bei 1370 K und 14 d Temperzeit in einer abgeschmolzenen Quarzampulle unter Argon, vollständige Indizierung als hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=593,3^{+0,7}$ pm, $c=1666,1^{+3,1}$ pm, $V_Z=306,3 \text{ cm}^3$, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

h	k	l	I_O	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$
0	0	3	5	1929	1914
1	0	1	4	2452	2458
1	0	2	4	3100	3097
1	0	4	2	5668	5664
1	1	0	5	6750	6737
1	1	2	2	7616	7574
1	1	3	10	8656	8658
2	0	4	1	12480	12412
1	1	6	10	14499	14438
2	1	4	1	19197	19142
3	0	0	8	20181	20203
3	0	3	2	22159	22132
1	1	9	5	24056	24043
2	2	0	1	26964	26949
2	2	3	5	28868	28860
0	0	12	3	30752	30774
2	2	6	5	34632	34637

In dem Ampullenpräparat ließ sich CrCl_3 röntgenographisch nicht nachweisen. Bei Lösungsversuchen mit der Probe wurde lediglich ein violetter, unlöslicher Rückstand im Becherglas beobachtet, der sich in einer Cr^{2+} -Ionen enthaltenden Lösung (Chrom(II)-acetat in ausgekochtem Wasser) auflöste. Das entspricht dem bekannten Löslichkeitsverhalten von CrCl_3 [69]. Aus dem qualitativen Nachweis von Chlorid mit AgNO_3 -Lösung in der filtrierten Lösung wurde geschlossen, daß es sich bei dem gelösten violetten Rückstand um CrCl_3 handelte.

4.2.2. Umsetzung von CrCl_3 mit elementarem Chrom sowie Schwefel, Selen und Tellur

Für diese Versuche wurden Gemenge von elementarem Chrom und Schwefel mit Chrom(III)-chlorid in Ampullen eingeschmolzen und getempert. Dabei wurde das Mischungsverhältnis so gewählt, daß die Chrom- und Schwefelmengen der Elementarzusammensetzung des Cr_2S_3 entsprachen. Diese Mischung wurde wiederum mit CrCl_3 im Verhältnis 1:1 versetzt, um als resultierende Verbindung CrSCl zu erhalten. Die Ampullen wurden bei 870 K drei bzw. sieben Tage getempert. Höhere Temperaturen konnten nicht realisiert werden, da die Quarzampullen den oberhalb dieser Temperatur auftretenden Drücken nicht mehr standhielten und barsten. Versuche im Argon-durchströmten Reaktionsrohr waren nicht möglich, da bei den angestrebten Reaktionstemperaturen der gasförmige Schwefel aus der heißen Reaktionszone in kalte Bereiche strömt und sich dort absetzt. Die Versuche mit den Ampullen unter den genannten Bedingungen führten zu identischen Präparaten. Es wurde jedoch nur eine Reaktion zwischen den Elementen zu Cr_2S_3 beobachtet. Neben dem Sulfid lag CrCl_3 vor. Zusätzlich war ein Rest an metallischem Chrom nachzuweisen.

Chromthiochloride können also nach diesem Reaktionsprinzip nicht dargestellt werden. Tabelle 4.2.-3. und Abbildung 4.2.-3. geben das Beugungsdiagramm des Versuchs bei 870 K und sieben Tagen Temperzeit wieder.

Tab.4.2.-3.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 , Cr und S bei 870 K und 7 d Temperzeit, indiziert als: a) hexagonales CrCl_3 , $a=596,5^{+1,4}$ pm, $c=1721,5^{+6,7}$ pm, $V_Z=319,6$ cm³, b) hex.-rhomb. Cr_2S_3 , $a=593,3^{+1,1}$ pm, $c=1665,4^{+6,1}$ pm, $V_Z=305,9$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	8	1756	1802	a
0	0	3	5	1934	1925	b
1	0	0	3	2225	2223	a
1	0	1	3	2426	2462	b
1	1	0	5	6735	6741	b
0	0	6	3	7200	7207	a
1	1	2	2	7470	7470	a
1	1	3	10	8647	8666	b
1	1	4	8	9800	9873	a
1	1	6	8	14427	14442	b
3	0	0	7	20053	20009	a
3	0	0	6	20208	20224	b
3	0	3	1	21871	21811	a
3	0	3	1	22068	22149	b
1	1	9	4	24062	24069	b
2	2	0	1	26997	26965	b
0	0	12	1	28885	28828	a
2	2	4	1	29942	29822	a
2	2	6	4	34721	34666	b

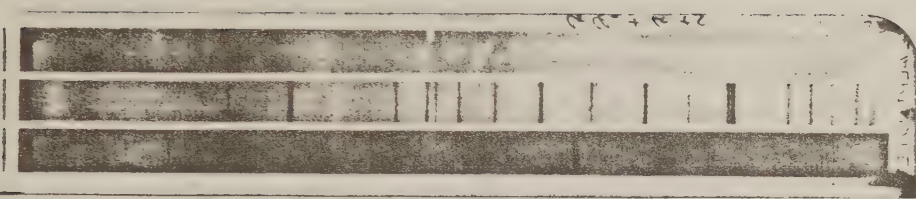


Abb.4.2.-3.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 , Cr und S bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Analoge Versuche zur Darstellung von CrSeCl und CrTeCl aus Mischungen von CrCl_3 , Cr und Se bzw. Te, wie bei den CrSCl -Darstellungsversuchen zuvor beschrieben, führten gleichfalls nicht zum Erfolg. Bei Temperaturen oberhalb von 920 K barsten die Ampullen, in die die Mischungen unter Vakuum eingeschmolzen waren. Die bei 870 K getemperten Mischungen zeigten keine Bildung ternärer Verbindungen. Die Röntgendiagramme der Produkte wiesen keinen Unterschied zu denen der Ausgangsgemische auf. Im Unterschied zu den Versuchen mit Schwefel, wobei Cr_2S_3 gebildet wurde, konnte bei diesen Versuchen keine analoge Reaktion zu dem entsprechenden Cr_2Se_3 und Cr_2Te_3 beobachtet werden.

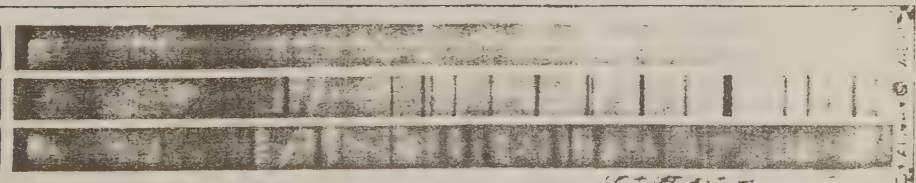


Abb.4.2.-4.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 , Cr und Se bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.2.-4.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 , Cr und Se bei 870 K und 7 d Temperzeit, indiziert als: a) hexagonales CrCl_3 , $a=595,4^{+1,2}$ pm, $c=1762,3^{+6,9}$ pm, $V_Z=326,0$ cm³, b) hexagonales Se, $a=436,6^{+2,1}$ pm, $c=494,5^{+2,9}$ pm, $V_Z=49,2$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	8	1761	1719	a
1	0	0	3	2236	2232	a
1	0	0	5	4141	4149	b
1	0	1	9	6556	6576	b
0	0	6	2	6861	6877	a
1	1	2	1	7465	7459	a
1	1	4	10	9771	9751	a
1	1	0	2	12461	12448	b
1	0	2	4	13828	13885	b
1	1	0			13853	Cr
1	1	1	2	14852	14874	b
2	0	1	1	19060	19024	b
3	0	0	7	20084	20085	a
3	0	3	1	21820	21804	a
1	0	3	3	25991	25987	b
2	0	2	2	26326	26303	b
2	1	0	1	29023	29045	b
2	2	4	1	29819	29836	a
1	1	3	1	34284	34286	b

Es konnte nur ein Reflex des elementaren Chrms beobachtet werden. Cr liefert bei $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung nur ein schwaches, diffuses Beugungsdiagramm.

Tab.4.2.-5.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 , Cr und Te bei 870 K und 7 d Temperzeit, Indizierung als a) hexagonales CrCl_3 , $a=597,6^{+2,6}$ pm, $c=1746,8^{+5,3}$ pm, $V_Z=319,8$ cm³, b) hexagonales Te, $a=445,5^{+1,6}$ pm, $c=592,9^{+2,9}$ pm, $V_Z=61,5$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	7	1760	1749	a
1	0	0	2	2235	2215	a
1	0	0	2	3981	3985	b
1	0	4	1	5124	5201	a
1	0	1	9	5679	5673	b
0	0	2	1	6693	6752	b
0	0	6	3	6855	6942	a
1	1	2	2	7464	7423	a
1	1	4	10	9795	9756	a
1	1	0	2	11927	11955	b
1	1	0	2	14220	14132	Cr
0	0	3	1	15192	15192	b
2	0	0	1	15914	15940	b
2	0	1	2	17611	17628	b
1	1	2	1	18736	18707	b
1	1	8	2	19182	19090	a
1	0	3	2	19182	19177	b
3	0	0	8	20047	19937	a
3	0	3	1	21519	21687	a
2	0	2	1	22712	22692	b
1	1	3	2	27170	27147	b
2	1	0	1	27883	27896	b
2	1	1	1	29597	29584	b
2	0	3	1	31060	31132	b
2	1	2	1	34706	34648	b
3	0	1	1	37546	37554	b

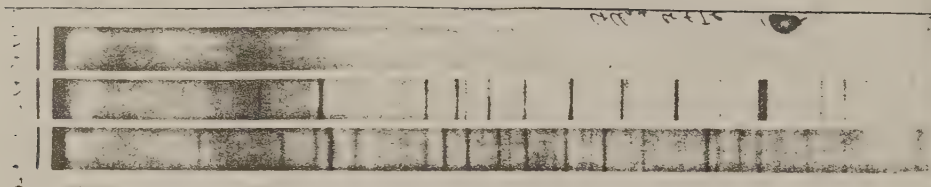
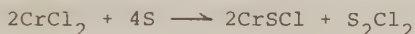


Abb.4.2.-5.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 , Cr und Te bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten $\sin^2\theta$ -Werten, speziell der CrCl_3 -Reflexe, ist bei diesem Film nicht sehr gut. Die Röntgenreflexe sind teilweise sehr breit und bei großen Glanzwinkeln sehr diffus, was das Ausmessen des Films beeinträchtigte.

4.2.3. Umsetzung von CrCl_3 mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur

Wie aus den Versuchen, die in Kapitel 4.2.2. beschrieben sind, zu erkennen ist, reagiert elementarer Schwefel in Anwesenheit von Chrom und Chrom(III)-chlorid mit dem Metall zu Cr_2S_3 . LE MEHAUTE et al. [47] setzten Chrom(II)-chlorid mit elementarem Schwefel zu CrSCl um, wobei als Nebenprodukt S_2Cl_2 gebildet wird, gemäß:



Hier wurde nun versucht, CrCl_3 mit elementarem Schwefel gemäß



umzusetzen. Entsprechend wurden Mischungen von CrCl_3 und Schwefel in evakuierten Quarzampullen bei 870 K getempert. Die Temperzeiten betrugen drei und sechs Tage. In Analogie dazu wurden Versuche mit elementarem Selen und Tellur durchgeführt.

Weiterhin wurden mit Selen und Tellur Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt, da diese Elemente bei höheren Temperaturen schmelzen und siedeln (Se: m.p.: 490 K, b.p.: 958 K, Te: m.p.: 725 K, b.p.: 1663 K [70]) als Schwefel (m.p.: 386 K, b.p.: 718 K [70]). Die angestrebten Temperaturen von 1070 K für Se/CrCl_3 bzw. 1270 K für Te/CrCl_3 wurden jedoch nicht erreicht, da die Ampullen bei ca. 920 K barsten. Das ist in etwa die Temperatur, bei der das Chromchlorid sublimiert.

Somit konnten die Versuche nur bei maximal 870 K durchgeführt werden. Die Ampullen wurden in einem Röhrenofen getempert, dessen untere Hälfte mit Asbest ausgekleidet war. Darauf standen die Ampullen in einem Asbestring, der dafür sorgte, daß die Ampullen gerade und ohne Kontakt zur Ofenwand ausgerichtet waren. Die Ampullen waren sieben Zentimeter lang und einen Zentimeter dick. Diese verhältnismäßig kleinen Abmessungen wurden gewählt, um einen möglichst kleinen thermischen Gradienten innerhalb der Ampulle zu haben. Ein geringer, unvermeidbarer Temperaturgradient war dennoch vorhanden. Das zeigte sich bei den Versuchen mit Schwefel besonders deutlich. Während des Versuchs schieden sich mehr und mehr Schwefeltröpfchen in der Ampullenspitze ab. Diese, in der Hitze rot- bis dunkelbraunen Tröpfchen erstarrten beim Abkühlen zu glasartigen Kugeln, die in der Mitte orange und am Rande gelb gefärbt waren. Der Regulus der Ampullen war violett und bestand, wie aus der Farbe bereits zu erkennen war, aus Chrom(III)-chlorid mit geringen Anteilen von Schwefel. In der Guinier-Aufnahme waren ausschließlich Reflexe des CrCl_3 zu beobachten, die von Schwefel fehlten. Durch Lösen mit CS_2 und Rückwägung des ungelösten CrCl_3 konnte, anhand der Gewichts Differenz, das Vorhandensein von elementarem Schwefel festgestellt werden. Auf die Abbildung des Guinier-Films, der nur Reflexe des CrCl_3 wiedergibt, soll an dieser Stelle verzichtet werden.

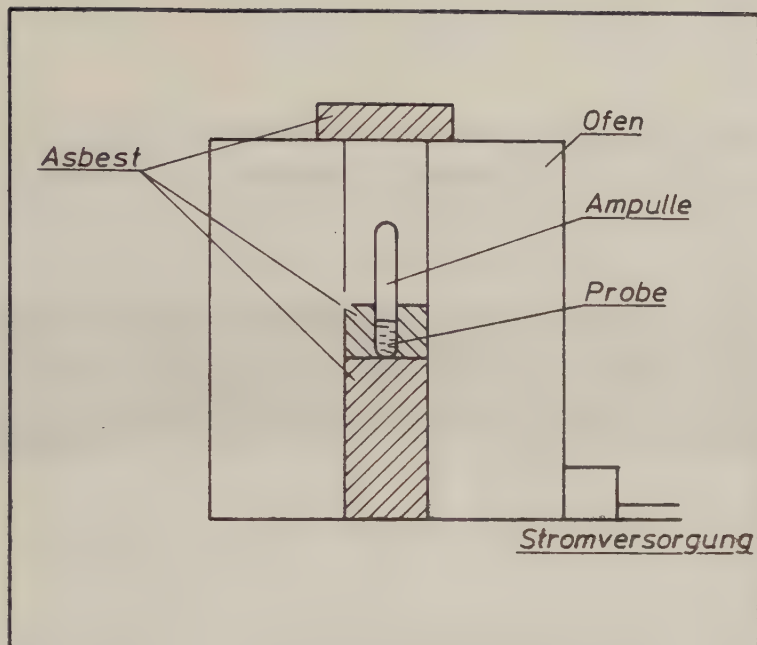


Abb.4.2.-6.: Anordnung der Quarzampullen im Röhrenofen

Die Versuche mit Mischungen aus CrCl_3 und Selen wurden analog zu den oben beschriebenen Versuchen durchgeführt. Obwohl bei diesen Versuchen die Siedetemperatur des Selen von 958 K noch nicht erreicht wurde, konnten auch hier in den Ampullenspitzen Abscheidungen der roten Modifikation des Selen beobachtet werden (eingesetzt wurde schwarzes Se). Diese Sublimation war, im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, nicht vollständig, so daß noch erhebliche Mengen an Selen in der Probe vorhanden waren. Das Beugungsdiagramm zeigte ausschließlich Reflexe des CrCl_3 und des Se. Dabei waren keine Unterschiede zwischen dem Präparat, welches drei Tage und dem, welches sechs Tage getempert wurde festzustellen. Eine Reaktion zwischen CrCl_3 und Se konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Tab.4.2.-6.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 und Se bei 870 K und 6 d Temperzeit, Indizierung als a) hexagonales CrCl_3 , $a=594,9^{+1,0}$ pm, $c=1758,0^{+9,0}$ pm, $V_Z=324,6$ cm³, b) hexagonales Se, $a=435,9^{+1,9}$ pm, $c=495,2^{+2,7}$ pm, $V_Z=49,1$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	7	1762	1728	a
1	0	0	2	2236	2236	a
1	0	0	4	4159	4164	b
3	1	0			-	Se _{mkl.}
1	0	1	9	6564	6588	b
0	0	6	3	6880	6911	a
0	1	3	3	7031	-	Se _{mkl.}
1	1	2	2	7464	7474	a
$\bar{4}$	1	1			-	Se _{mkl.}
1	1	4	10	9818	9778	a
1	1	0	2	12475	12491	b
1	0	2	4	13848	13840	b
1	1	1	1	14955	14910	b
2	0	1	2	19075	19074	b
3	0	0	7	20105	20120	a
3	0	3	2	21793	21847	a
1	1	2	1	22191	22167	b
1	0	3	1	25925	25935	b
2	0	2	2	26337	26331	b
2	1	0	1	29127	29146	b
2	2	4	1	29942	29898	a
1	1	3	1	34252	34262	b

Die Reflexe des monoklinen Selens in Tabelle 4.2.-6. konnten wegen der geringen Anzahl nicht durch eine Ausgleichsrechnung verfeinert werden.

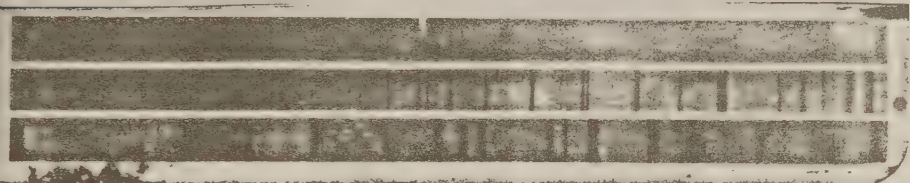


Abb.4.2.-7.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 und Se bei 870 K und 6 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Wie bei den vorherigen Versuchen wurden Mischungen aus CrCl_3 und Te bei 870 K jeweils drei und sechs Tage getempert. Diesmal wurde nach dem Abkühlen der Proben kein sublimiertes Chalkogen an der Ampullenspitze beobachtet. Der Regulus in der Ampulle hatte gegenüber der Ausgangsmischung allerdings keine Unterschiede in Farbe und Habitus aufzuweisen. Die Guinier-Aufnahme enthielt keine neuen Reflexe, sondern gab nur die Beugungsdiagramme der Ausgangssubstanzen wieder.

Insgesamt muß festgestellt werden, daß eine Reaktion zwischen CrCl_3 und elementaren Chalkogenen unter den gewählten bzw. möglichen Bedingungen nicht stattfindet. Es ist dabei nicht auszuschließen, daß bei anderen Präparationstechniken, z.B. unter hohen Drücken, die gewünschten Reaktionen erfolgen. Da aber Chalkogene bei hohen Temperaturen sehr korrosiv sind, wird dazu eine sehr aufwendige Werkstofftechnologie erforderlich.

Abb.4.2.-7.: Pulverdaten des Produkts aus CrCl_3 und Te bei 870 K und 6 d Temperzeit, Indizierung als a) hexagonales CrCl_3 , $a=596,6^{+2,9}$ pm, $c=1761,5^{+7,3}$ pm, $V_Z=327,2$ cm³, b) hexagonales Te, $a=446,4^{+3,7}$ pm, $c=591,4^{+6,7}$ pm, $V_Z=51,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	7	1769	1721	a
1	0	0	2	2240	2222	a
1	0	0	2	3994	3969	b
1	0	1	9	5698	5664	b
0	0	6	2	6890	6883	a
1	1	2	1	7480	7432	a
1	1	4	10	9776	9726	a
1	1	0	2	11965	11908	b
1	1	1	1	13670	13603	b
0	0	3	1	15210	15257	b
2	0	0	1	15816	15877	b
2	0	1	2	17685	17572	b
1	1	2	1	18743	18689	b
1	0	3	1	19201	19227	b
3	0	0	7	20072	20001	a
3	0	3	2	21854	21722	a
2	0	2	1	22732	22658	b
1	1	3	2	27172	27165	b
2	1	0	1	27845	27784	b
2	1	1	1	29549	29480	b
2	2	4	1	29549	29727	a
1	0	4	1	31047	31093	b
2	1	2	1	34717	34565	b
3	0	1	1	37509	37418	b

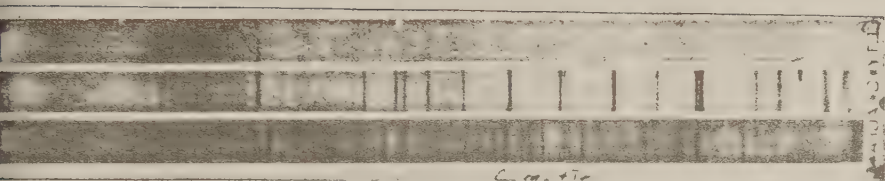


Abb.4.2.-8.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus CrCl_3 und
Te bei 870 K und 6 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

4.2.4. Umsetzung von Cr_2S_3 mit elementarem Chlor

Wie bereits im Kapitel 4.1.6. über die Darstellung von Cr_2S_3 beschrieben, stellten RÜDORFF und STEGMANN [61] die Verbindung durch Reaktion von wasserfreiem CrCl_3 mit H_2S -Gas bei 920 K dar. Auf gleichem Wege konnte bei früheren Arbeiten [4,5] $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, allerdings bei wesentlich geringerer Temperatur (640 K), erhalten werden. Bei der Darstellung von MoSCl_2 wurde von GLUKOV [13] sowie RABENAU et al. [71] der umgekehrte Weg beschritten. Die Autoren setzten MoS_2 als Ausgangssubstanz im Chlorgasstrom zu MoSCl_2 um. Diese Methode sollte hier mit Cr_2S_3 und Cl_2 durchgeführt werden. Dazu wurde die in Kap.2.3.2. beschriebene Versuchsanordnung benutzt.

Das Sulfid wurde ab 570 K in Temperaturstufen von 100K jeweils sieben Tage im Cl_2 -Strom getempert. Die Proben wurden jeweils vor und nach der Versuchsdurchführung gewogen, um die Aufnahme von Chlor durch Erhöhung des Gewichts nachweisen zu können. Die Substitution von einem Atom Schwefel (MG.: $32,064 \text{ g mol}^{-1}$) durch zwei Chloratome (MG.: $35,453 \text{ g mol}^{-1}$) erhöht das Gesamtgewicht der Probe um 19,5%.

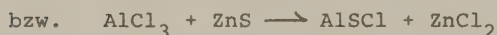
Bei keiner der eingesetzten Proben konnte eine Massenzunahme beobachtet werden. Hingegen war bei dem Präparat, das bei 1070 K getempert wurde, eine geringfügige Abnahme des Gewichts (2,7%) festzustellen. Analytisch war in den Proben kein Chlor nachzuweisen. Die Röntgenaufnahmen gaben ausschließlich das Beugungsdiagramm des hexa-

gonal-rhomboedrischen Cr_2S_3 wieder.

Eine Reaktion, die analog zur oben beschriebenen Darstellung des MoSCl_2 verläuft, wurde hier mithin nicht beobachtet.

4.2.5. Umsetzung von CrCl_3 mit Natrium- und Zinkchalkogeniden

Bei den bisher beschriebenen Arbeiten zur Darstellung von Chromchalkogenochloriden (Kapitel 4.2.1.-4.2.5.) konnten keine der gewünschten Verbindungen erhalten werden. Es war daher erforderlich, neue Reaktionswege zu suchen. HAGENMULLER et al. [17] stellten die entsprechenden Aluminiumverbindungen aus AlCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS gemäß:



dar. Hier wurde nun analog CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS umgesetzt.

Um zu überprüfen, ob eine Reaktion des CrCl_3 , in Analogie zum AlCl_3 , mit Na_2S und ZnS überhaupt erfolgt, sollten zunächst Verbindungen dargestellt werden, die bekannt sind und von denen das Beugungsdiagramm und die magnetischen Eigenschaften untersucht worden sind. Dafür bieten sich die Verbindungen Cr_2S_3 und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ an. Zu deren Darstellung wurden Gemenge aus CrCl_3 und Na_2S bzw. ZnS im molaren Verhältnis 2:3 zur Darstellung von Cr_2S_3 , sowie 8:11 zur Präparation von $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ hergestellt und getempert. Als Reaktionstemperaturen wurden die Temperaturen gewählt, bei denen die beiden Verbindungen bisher im H_2S -Strom aus CrCl_3 dargestellt wurden, also 920 K für das Cr_2S_3 und 640 K für $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$. Die Proben wurden sieben Tage diesen Temperaturen im Reaktions-

rohr unter Argonspülung ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden die Reaktionsprodukte mit heißem Wasser Chloridfrei gewaschen. Bei den Versuchen mit ZnS wurde im kalten Teil des Reaktionsrohres ein Belag aus weißen, nadelförmigen Kristallen festgestellt. Diese Kristalle zerflossen innerhalb einer Stunde beim Stehen an der Luft. In Lösung war mit AgNO_3 Chlorid und mit H_2S Zink nachweisbar. Es handelte sich bei den Kristallen also um ZnCl_2 -Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Bei den mit Na_2S umgesetzten Proben wurde ein weißer, kristalliner Belag auf den schwarzen Präparaten beobachtet, der sich in Wasser löste. Die wässrige Lösung enthielt Chlorid- und Natriumionen. Bei dem weißen Belag handelte es sich um feinverteiltes Natriumchlorid. Ferner wurde durch Analysen und Röntgenaufnahmen bestätigt, daß bei den Versuchen Cr_2S_3 und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ gebildet wurden.

Analysenergebnisse:

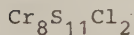


berechnete Werte: Cr: 51,95% S: 48,05%

ermittelte Werte:

aus $\text{CrCl}_3/\text{Na}_2\text{S}$: Cr: 52,01% S: 48,58%

aus CrCl_3/ZnS : Cr: 51,82% S: 48,71%



berechnete Werte: Cr: 49,54% S: 42,01% Cl: 8,45%

ermittelte Werte:

aus $\text{CrCl}_3/\text{Na}_2\text{S}$: Cr: 49,36% S: 42,63% Cl: 8,21%

aus CrCl_3/ZnS : Cr: 49,44% S: 42,91% Cl: 8,41%

Hier werden, wie auch schon bei früheren Arbeiten [4], zu hohe Schwefelwerte bei gut übereinstimmenden Chrom- und Chlorwerten beobachtet. Bei der hier angewandten Methode der Schwefelbestimmung als BaSO_4 kann durch Mitfällung von BaCl_2 häufig ein zu hoher Schwefelgehalt festgestellt werden. Lagen bei den Fällungen farbige Niederschläge vor, die auf BaCrO_4 bzw. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ hinweisen, wurden die Proben verworfen.

Die Röntgenfilme der hier dargestellten Verbindungen Cr_2S_3 und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ zeigten keine Verunreinigungen und konnten einphasig indiziert werden.

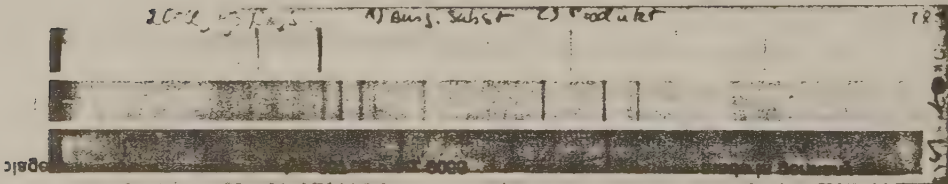


Abb.4.2.-9.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 2CrCl_3 mit $3 \text{Na}_2\text{S}$ bei 920 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

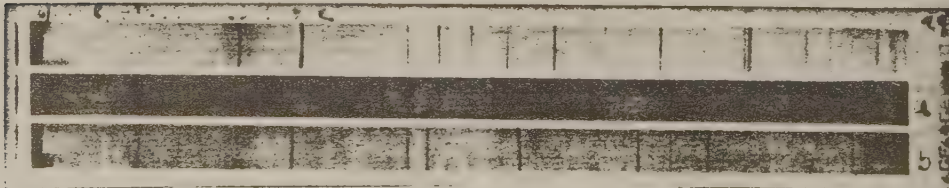


Abb.4.2.-10.: Guinier-Aufnahmen des Produkts aus 2CrCl_3 mit 3ZnS bei 920 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Tab.4.2.-8.: Pulverdaten des Produkts aus A) 2 CrCl₃ und 3 Na₂S bei 920 K und 7 d Temperzeit, vollständig indiziert als hex.-rhomb. Cr₂S₃, a=593,6^{+0,5} pm, c=1666,4^{+3,0} pm, V_Z=306,3 cm³, B) 2 CrCl₃ und 3 ZnS bei 920 K und 7 d Temperzeit, vollständig indiziert als hex.-rhomb. Cr₂S₃, a=593,1^{+0,4} pm, c=1665,8^{+2,7} pm, V_Z=306,3 cm³, λ=154,051 pm

h	k	l	I _O	sin ² θ _{obs} (A) x10 ⁵	sin ² θ _{obs} (B) x10 ⁵	sin ² θ _{calc} x10 ⁵
0	0	3	5	1912	1917	1923
1	0	1	4	2445	2451	2459
1	0	2	4	3081	3102	3095
1	0	4	2	5644	5652	5659
1	1	0	5	6720	6717	6729
1	1	2	2	7574	7581	7594
1	1	3	10	8640	8644	8658
2	0	4	1	12407	12415	12399
1	1	6	10	14412	14419	14430
2	1	4	1	19152	19159	19136
3	0	0	8	20200	20196	20211
3	0	3	2	22129	22118	22130
1	1	9	5	24050	24055	24042
2	2	0	1	26991	26985	26940
2	2	3	5	28841	28853	28863
0	0	12	3	30781	30771	30774
2	2	6	5	34621	34633	34634

Tab.4.2.-9.: Pulverdaten des Produkts aus (A) 8 CrCl_3 und 11 Na_2S bei 640 K und 7 d Temperzeit, vollständig indiziert als kubisches $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, $a=2927,2^{+4,1}$ pm, $V_Z=15103,6$ cm³, (B) 8 CrCl_3 und 11 ZnS bei 640 K und 7 d Temperzeit, vollständig indiziert als kubisches $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, $a=2930,5^{+4,0}$ pm, $V_Z=15157,9$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}^{(A)}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}^{(B)}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
5	1	1	2	1864	1870	1871
3	3	3				
5	5	1	1	3513	3507	3533
7	1	1				
9	5	1	3	7421	7403	7410
7	7	3				
8	6	3	3	7561	7567	7554
10	3	0				
12	1	0	8	10017	10039	10026
10	6	3				
16	6	0	10	20247	20241	20207
12	12	1				

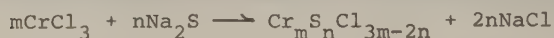
Abb.4.2.11.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 8 CrCl_3 und 11 Na_2S bei 640 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Abb.4.2.-12.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 8 CrCl_3 und 11 ZnS bei 640 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

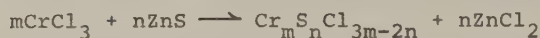
Nachdem durch diese Versuche erwiesen war, daß durch Umsetzung von wasserfreiem CrCl_3 sowohl mit Na_2S als auch mit ZnS hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ dargestellt werden können, sollte mit einer Reihe verschiedener Mischungen versucht werden, Chromchalkogenochloride unterschiedlicher Zusammensetzung darzustellen. Die eingesetzten Mischungen sind in Tabelle 4.2.-10. zusammengefaßt. Es wurden keine Mischungsverhältnisse gewählt, bei denen mehr Schwefel als das 1,5fache des Chromgehalts vorlag. Höhere Anteile an Na_2S bzw. ZnS würden bedingen, daß entweder das Chrom aufoxidiert werden müßte oder daß nicht abreagiertes Na_2S oder ZnS , das dann nur aus Cr_2S_3 bestehende Präparat verunreinigen würde.

Die Mischungen wurden im Quarzreaktionsrohr unter einem Argonstrom von 60 Blasen pro Minute bei 870 K sieben Tage lang getempert. Die mit Na_2S dargestellten Proben wurden mit heißem Wasser vom anhaftenden NaCl befreit. Die Präparate aus CrCl_3/ZnS -Mischungen wurden vor und nach der Reaktion gewogen, um zu überprüfen, ob

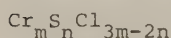
Tab.4.2.-10.: Mischungsverhältnisse der Mischungen aus CrCl_3 und Na_2S bzw. ZnS gemäß der Reaktionsgleichungen:



bzw.:

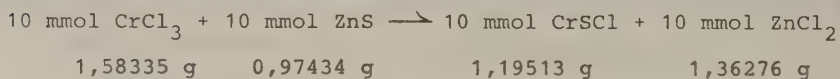


sowie die Bruttoformeln der angestrebten Verbindungen



$\text{CrCl}_3 : \text{Na}_2\text{S/ZnS}$	$\text{Cr}_m\text{S}_n\text{Cl}_{3m-2n}$	$\text{CrCl}_3 : \text{Na}_2\text{S/ZnS}$	$\text{Cr}_m\text{S}_n\text{Cl}_{3m-2n}$
1 : 1	CrSCl	4 : 5	$\text{Cr}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$
2 : 1	Cr_2SCl_4	5 : 1	$\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$
3 : 1	Cr_3SCl_7	5 : 2	$\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$
3 : 2	$\text{Cr}_3\text{S}_2\text{Cl}_5$	5 : 3	$\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$
3 : 4	$\text{Cr}_3\text{S}_4\text{Cl}$	5 : 4	$\text{Cr}_5\text{S}_4\text{Cl}_7$
4 : 1	$\text{Cr}_4\text{SCl}_{10}$	5 : 6	$\text{Cr}_5\text{S}_6\text{Cl}_3$
4 : 3	$\text{Cr}_4\text{S}_3\text{Cl}_6$	5 : 7	$\text{Cr}_5\text{S}_7\text{Cl}$

das bei der Reaktion entstandene ZnCl_2 quantitativ aus dem Korundschiffchen absublimiert ist. Das soll am Beispiel der Mischung 1:1, die zur Darstellung des CrSCl führen sollte, verdeutlicht werden.



Von den 1,58335+0,97434=2,55789 g der Mischung wurden 1,25481 g, das sind 49,45% der Mischung zur Präparation benutzt. Bei vollständigem Absublimieren des Zinkchlorids müßte die Probe dann um $1,36276 \times 0,4945 = 0,67384$ g leicht-

ter werden. Tatsächlich konnte bei diesem Versuch ein Gewichtsverlust von 0,64830 g beobachtet werden. Das entspricht einem Prozentsatz von 47,57%. Daraufhin wurde das Präparat mit heißem Wasser gewaschen. Im Waschwasser konnten Spuren von Chlorid nachgewiesen werden. Daher war nicht auszuschließen, daß noch ZnCl_2 am Präparat anhaftete. Bei den weiteren Präparaten wurden ähnliche Diskrepanzen zwischen dem berechneten Gewichtsverlust und der Auswaage festgestellt. Daher wurden zur Sicherheit alle Präparate, die mit ZnS dargestellt wurden, ebenfalls mit heißem Wasser Chlorid-frei gewaschen.

Wie zu erwarten war, führten die Umsetzungen der Mischungen, die in Tabelle 4.2.-10. aufgeführt sind, nicht in jedem Fall zu den geplanten Verbindungen. Aus den Versuchen resultierten insgesamt vier neue Verbindungen, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Bei den Mischungen, aus denen sich keine definierte neue oder bekannte Verbindung isolieren ließen, lagen in der Regel mehrere Verbindungen, sowohl Ausgangssubstanzen als auch analytisch nicht identifizierbare Reaktionsprodukte, nebeneinander vor. Die resultierenden Röntgenfilme zeigten sehr diffuse Reflexe, die sich häufig nicht oder nur unvollständig auswerten ließen.

Da bereits LE MEHAUTE et al. [47] CrSCl dargestellt haben, wäre hier zu erwarten gewesen, daß bei den Mischungen $\text{CrCl}_3:\text{Na}_2\text{S}/\text{ZnS}=1:1$ die gleiche Verbindung resultiert. Die Autoren geben an, daß das CrSCl orthorhombisch kristallisiert.

Die Gitterkonstanten sind:

a=475 pm, b=732 pm, c=338 pm

Tab.4.2.-11.: Pulverdaten des CrSCl von LE MEHAUTE et al.

d_{hkl} gemessen [pm]	d_{hkl} berechnet [pm]	Familie der Ebenen	festgestellte Intensitäten
732,0	732,0	010	F
399,2	398,5	110	F
308,2	307,0	011	tf
276,5	275,4	101	ttf
259,0	257,8	111	M
249,6	248,4	021	TF
238,4	237,3	200	M
226,8	225,9	210	tf
198,8	199,2	220	ttf
	197,9	103	
188,6	187,8	211	ttf
183,6	183,0	040	M
	171,7	221	
172,4	171,2	002	F
152,9	152,7	141	ttf
145,7	146,0	122	f
143,3	143,4	301	ttf
138,7	138,7	032	tf
124,6	124,4	042	f
119,4	119,9	232	tf

Abkürzungen der Intensitäten: TF: sehr stark, F: stark

M: mittel, f: schwach, tf: sehr schwach, ttf: verschwindend

Das aus den 1:1-Mischungen dargestellte Präparat zeigte ein von dem oben wiedergegeben Beugungsdiagramm völlig abweichendes Reflexmuster. Zwar konnte das Pulver ebenfalls orthorhombisch indiziert werden, die Gitterkonstanten weichen jedoch erheblich von den oben angegebenen ab.

Gitterkonstanten:

$a=695.0^{+1,0}$ pm, $b=786,1^{+0,8}$ pm, $c=948,8^{+0,8}$ pm

In Tabelle 4.2.-11. ist das Beugungsdiagramm dieser Probe wiedergegeben. Die angegebenen d_{hkl} -Werte dienen zur besseren Vergleichbarkeit mit der obigen Tabelle.

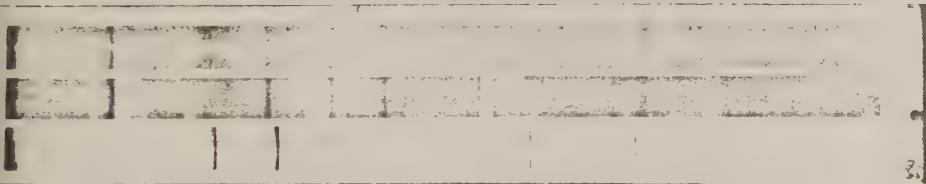


Abb.4.2.-12.: Guinier-Aufnahme der Produkte aus CrCl_3 und Na_2S bzw. ZnS , Verhältnis 1:1, bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Die analytischen Untersuchungen der Proben ergaben eindeutig die Zusammensetzung CrSCl , so daß man davon ausgehen muß, daß außer der von LE MEHAUTE et al. [47] beschriebenen Verbindung eine Phase gleicher Zusammensetzung aber mit anderer Gittermetrik existiert. Diese neue Phase kristallisiert zwar im gleichen Kristallsystem, sein Beugungsdiagramm ist jedoch mit dem der Verbindung von LE MEHAUTE nicht kompatibel.

Tab.4.2.-12.: Pulverdaten des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, indiziert als orthorhombisches CrSCl , $a=695,0^{+1,0}$ pm, $b=786,1^{+0,8}$ pm, $c=948,8^{+0,8}$ pm, $V_Z=312,3$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_o	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	d_{hkl} obs[pm]
0	1	0	10	960	960	786,1
2	0	0	6	4818	4914	347,3
2	0	1	1	5579	5573	326,1
0	1	3	1	6987	6892	291,4
2	0	2	8	7424	7550	282,7
0	2	3	3	9786	9772	246,2
0	0	4	2	10624	10545	236,3
0	3	3	5	14541	14573	202,0
1	3	3	4	15841	15802	193,5
0	0	5	1	16425	16476	190,0
4	0	2	1	22280	22291	163,2
4	2	0	1	23413	23495	159,2
4	0	3	2	25656	25586	152,1
4	0	5	1	36066	36131	128,3
0	6	2	1	37198	37204	126,3

Analysenwerte der CrSCl -Präparate:

berechnete Werte: Cr: 43,51% S: 26,83% Cl: 29,66%

ermittelte Werte:

aus $\text{CrCl}_3/\text{Na}_2\text{S}$: Cr: 43,39% S: 27,41% Cl: 29,73%

aus CrCl_3/ZnS : Cr: 43,35% S: 27,51% Cl: 29,70%

Von dem hier dargestellten CrSCl wurde die Dichte mittels eines Pyknometers bestimmt. Die Verbindung hat die Dichte $d_{\text{pyk}} = 1,49 \text{ g cm}^{-3}$, woraus sich die Anzahl der Formeleinheiten Z für ein Zellvolumen $V_Z = 312,4 \text{ cm}^3$ und das Molekulargewicht $119,513 \text{ g mol}^{-1}$ zu $Z = 3,873$ Formeleinheiten je Elementarzelle errechnet. Daraus erhält man, durch Aufrunden auf $Z = 4$, die röntgenographische Dichte als $d_{\text{rö}} = 1,53 \text{ g cm}^{-3}$.

Das gleiche Reflexmuster wie beim CrSCl wurde auch bei den Produkten der Mischungen 5:6 und 5:4 beobachtet. Diese Mischungsverhältnisse kommen dem der CrSCl - Ausgangssubstanzen sehr nahe. Beide Präparate enthalten jedoch in ihrem Beugungsdiagramm noch zusätzliche Reflexe. Das Produkt der 5:6-Mischung zeigt einen nicht zuzuordnenden Reflex bei $\sin^2 \theta = 0,05626$, das Präparat aus der 5:4-Mischung enthält drei zusätzliche Reflexe bei $\sin^2 \theta = 0,04509$, $0,08315$ und $0,09513$, die der weiteren, neu gefundenen Chromthiochloridspezies $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ (Mischungsverhältnis 5:3) zuzuordnen sind. Man kann daher davon ausgehen, daß bei diesen beiden Mischungen im Wesentlichen auch CrSCl gebildet wurde, bei beiden Präparaten jedoch noch mindestens eine weitere Phase vorhanden ist, wobei im Produkt der 5:4 Mischung anscheinend neben CrSCl die Verbindung $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ beobachtet werden kann.

Abb.4.2.-13.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 5 CrCl_3 und 4 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Abb.4.2.-14.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 5 CrCl_3 und 6 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Um das von LE MEHAUTE et al. erhaltene CrScl mit der hier gefundenen CrScl - Spezies vergleichen zu können, wurde versucht, das Darstellungsverfahren der Autoren nachzuvollziehen. In der Offenlegungsschrift, in der das Verfahren zum Patent angemeldet wurde, wird beschrieben, daß CrScl aus CrCl_2 und S gemäß



in einem geschlossenen Gefäß bei einer Temperatur von 870 K dargestellt wird. Diese Angaben zur Darstellung der Verbindung sind sehr vage. Es liegen keine Angaben über das Gefäßmaterial, zur Temperzeit und Beschaffenheit der Atmosphäre im Reaktionsgefäß vor. Die Darstellungsparameter mußten deshalb bei dem Präparationsver-

such nach eigenem Ermessen gewählt werden. Dabei wurde der Versuch in einer Quarzampulle durchgeführt, die ausgeheizt und evakuiert wurde, um eine Explosion durch den Dampfdruck von Schwefel oder S_2Cl_2 zu verhindern. Die Reaktionsmischung wurde 4 Tage bei 870 K getempert, nachdem sie über Nacht bei 470 K, also oberhalb der Schmelztemperatur des Schwefels (392 K) vorgetempert wurde. Beim Öffnen der Ampulle konnte starker Chlorge-
ruch festgestellt werden, außerdem waren Schwefelab-
scheidungen an der mittleren Ampullenwand bis in die Spitze zu beobachten. Das Präparat wurde, wie von den Autoren angegeben, im Vakuum erhitzt, um überschüssigen Schwefel und S_2Cl_2 zu entfernen. Da auch für diesen Vorgang keine Temperaturangabe in der Patentschrift gemacht wird, wurde die Sublimation bei 770 K durchgeführt, d.h. oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels (714,75 K) bei Normaldruck. Der Röntgenfilm des gereinigten Produkts enthielt keine der von LE MEHAUTE et al. angegebenen Reflexe, sondern ausschließlich die stärksten Reflexe des trigonalen Cr_2S_3 . Dies Ergebnis überraschte um so mehr, als bei allen Untersuchungen an Cr_2S_3 , sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch bei früheren Arbeiten [4], immer nur die hexagonal-rhomboedrische Modifikation des Cr_2S_3 beobachtet wurde, nie aber die trigonale. Das Präparat ist jedoch von sehr schlechter Kristallinität, daher konnten nur die fünf stärksten Reflexe des trigonalen Cr_3S_3 beobachtet werden.

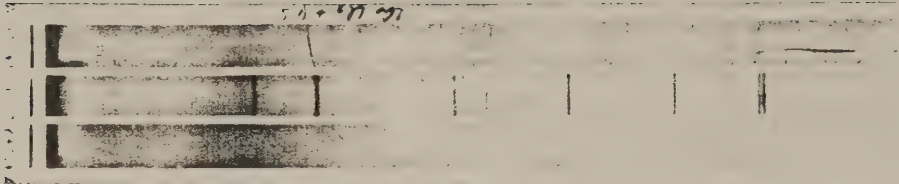


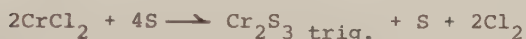
Abb.4.2.-15.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 2 CrCl_3 und 4 S nach LE MEHAUTE et al. [47] bei 870 K und 4 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.2.-13.: Pulverdaten des Produkts aus 2 CrCl_3 und 4 S nach LE MEHAUTE et al. [47] bei 870 K und 4 d Temperzeit, vollständige Indizierung als trigonales Cr_2S_3 , $a=594,8^{+2,8}$ pm, $c=1117,7^{+8,3}$ pm, $V_Z=206,3$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_O	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
0	0	2	2	1868	1899
1	1	0	2	6719	6708
1	1	2	4	8594	8608
1	1	4	3	14319	14307
3	0	0	4	20122	20141

Das von den Autoren angegebene CrSCl konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist die Bildung der Verbindung stark von der Wahl der in der Patentschrift nicht genannten Versuchsparameter abhängig. Die Möglichkeiten, diese Parameter und mögliche Kombinationen derselben zu variieren, sind allerdings so vielfältig, daß auf weitere Versuche, das Präparati-

onsverfahren nachzuvollziehen, verzichtet wurde. Es kann nur festgestellt werden, daß zu der von den Autoren angegebenen Reaktion bei geänderten Versuchsbedingungen eine Konkurrenzreaktion gemäß:



stattfindet. Ob dabei, wie bei den genannten Autoren, Schwefelchloride (S_2Cl_2 , SCl_4) intermediär gebildet werden, ist nicht zu klären, da diese bei Raumtemperatur nicht stabil sind.

Die bei der vorliegenden Arbeit beobachtete Spezies CrScl liegt in Bezug auf das Phasensystem $\text{CrCl}_3/\text{Cr}_2\text{S}_3$ in der Mitte dieses Systems. Auf der Schwefel-reichen Seite des Phasensystems wurden vier Mischungen aus CrCl_3 und Na_2S bzw. ZnS getempert, um Schwefel-reichere Verbindungen zu erhalten. Die Mischung 5:6 (Verhältnis $\text{S}:\text{Cr}=1,2:1$), die im Wesentlichen CrScl als Produkt ergab, wurde bereits angesprochen. Weiterhin wurden die Mischungen 4:5 ($\text{S}:\text{Cr}=1,25:1$), 3:4 ($\text{S}:\text{Cr}=1,33:1$) und 5:7 ($\text{S}:\text{Cr}=1,4:1$) getempert und untersucht. Die Beugungsdiagramme aus diesen Ansätzen ließen erkennen, daß die Mischungen reagiert hatten, da keine Reflexe der Ausgangssubstanzen mehr zu beobachten waren. Die resultierenden Reflexe der Produkte sind jedoch so diffus, daß eine korrekte Auswertung der Diagramme nicht möglich war. Dabei konnte beobachtet werden, daß die Beugungsdiagramme der mit ZnS dargestellten Proben durchweg schlechter waren. Die naßchemischen Analysen der Proben

ergaben kein eindeutiges Bild der Phasenzusammensetzungen. Die Werte lagen zwischen der Zusammensetzung von CrSCl und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$, jedoch nicht in der Reihenfolge des, durch die Mischungen vorgegebenen, Schwefelgehalts. Analysenwerte (hier sind die Werte von CrSCl und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ zum Vergleich mit angegeben):

CrSCl : Cr: 43,51%, S: 26,83% Cl: 29,66%

$\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$: Cr: 49,45% S: 42,01% Cl: 8,45%

ermittelte Werte:

Mischung 4:5 : Cr: 49,13% S: 31,29% Cl: 20,21%

Mischung 3:4 : Cr: 44,62% S: 40,13% Cl: 17,74%

Mischung 5:7 : Cr: 47,02% S: 37,62% Cl: 16,73%

So erstaunlich dieses Ergebnis auf den ersten Blick ist, wird der Sachverhalt doch erklärbar, wenn man bedenkt, daß $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ bei 640 K dargestellt wird, sich jedoch bereits bei 770 K unter Abspaltung von Schwefel und Chlor zu hexagonalem CrS zersetzt. Sollten zwischen den Verbindungen CrSCl und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ keine weiteren stabilen Chromthiochloride mehr existieren, müßten sich Mischphasen zwischen CrSCl und $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ bilden, wobei letztere Verbindung bei der Präparationstemperatur von 870 K nicht mehr stabil ist. Dann wäre die Bildung von mehrphasigen, analytisch und röntgenographisch nicht interpretierbaren Präparaten, wie sie hier anscheinend vorliegen, denkbar. Definierte Chromthiochloride konnten im hier untersuchten Bereich des Systems $\text{CrCl}_3/\text{Cr}_2\text{S}_3$ nicht erhalten werden.

US. A. S. 5.2

Abb.4.2.-16.: Guinier-Aufnahmen der Produkte aus 5 CrCl_3
und 7 Na_2S bzw. ZnS bei 870 K und 7 d Temperzeit,
 $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Abb.4.2.-17.: Guinier-Aufnahmen der Produkte aus 3 CrCl_3
und 4 Na_2S bzw. ZnS bei 870 K und 7 d Temperzeit,
 $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Abb.4.2.-18.: Guinier-Aufnahmen der Produkte aus 4 CrCl_3
und 5 Na_2S bzw. ZnS bei 870 K und 7 d Temperzeit,
 $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Auf der Chlor-reichen Seite, also zwischen den Zusammensetzungen des CrSCl und CrCl_3 konnten drei neue Verbindungen isoliert werden, und zwar $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$, $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ sowie $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$. Diese drei Verbindungen ließen sich jedoch nur durch Umsetzung von CrCl_3 mit Na_2S darstellen. Die Versuche mit ZnS führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es resultierten ausschließlich Präparate, die in ihrem Beugungsdiagramm die Reflexe des CrCl_3 wiedergaben, obwohl bei der Darstellung ZnCl_2 in der kalten Zone des Reaktionsrohres beobachtet wurde. Vermutlich ist teilweise feinstverteiltes, röntgenamorphes CrSCl entstanden. Dafür spricht auch, daß analytisch Schwefel in den Proben nachweisbar war.

$\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$

Aus der Reaktionsmischung $\text{CrCl}_3:\text{Na}_2\text{S}=5:3$ konnte die Verbindung $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ dargestellt werden. Die Substanz kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten:

$a=772,8^{+2,7}$ pm, $c=913,3^{+3,5}$ pm, $c/a=1,1818$

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 38,50% S: 14,25% Cl: 47,25%

ermittelte Werte: Cr: 38,61% S: 15,10% Cl: 46,91%

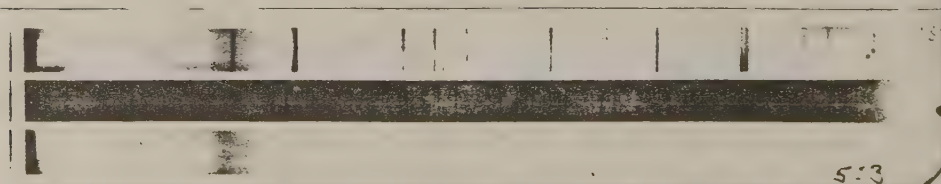


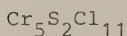
Abb.4.2.-19.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 5 CrCl_3 und 3 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Tab.4.2.-14.: Pulverdaten des Produkts aus 5 CrCl_3 und 3 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, vollständige Indizierung als tetragonales $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$, $a=772,8 \pm 2,7$ pm, $c=913,3 \pm 3,5$ pm, $V_Z=328,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
1	0	0	9	983	993
2	0	1	5	4528	4685
2	1	0	10	4992	4967
1	1	3	4	8341	8388
3	0	1	5	9606	9652
3	1	0	4	9965	9934
2	2	2	2	10846	10792
1	0	4	3	12542	12373
4	0	0	3	15890	15895
4	1	0	2	16852	16888
3	3	0	1	17987	17882
1	0	5	2	18843	18774
3	1	4	5	21221	21314
5	1	0	3	25731	25829
3	1	5	2	27625	27715
5	1	2	1	28691	28674
5	2	0	2	28961	28809
5	2	3	1	35184	35211

Die pyknometrische Dichte der Verbindung wurde zu $d_{\text{pyk}}=1,97$ g cm³ bestimmt. Mit dem Molgewicht von $\text{MG}=675,249$ g mol⁻¹ und dem Zellvolumen von $V_Z=328,6$ cm³ errechnet sich die Anzahl der Formeleinheiten zu $Z=0,959$.

Setzt man $Z=1,0$, ergibt sich als röntgenographische Dichte $d_{r\ddot{o}}=2,05 \text{ g cm}^{-3}$.



Ebenfalls tetragonale Symmetrie konnte bei der Verbindung $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ beobachtet werden, die aus der Mischung 5:2 dargestellt wurde. Die beiden Verbindungen haben bis auf die gleiche Gittersymmetrie kristallographisch keine Ähnlichkeit. Die Gitterkonstanten sind:

$$a=1632,2\pm 1,1 \text{ pm}, c=1569,6\pm 1,0 \text{ pm}, c/a=0,9616$$

Das c/a -Verhältnis zeigt, daß die Verbindung eine flache Elementarzelle besitzt. Im Gegensatz dazu beträgt das c/a -Verhältnis von $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ $c/a=1,1818$, die Elementarzelle ist somit länglich.

Abb.4.2.-20.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 5 CrCl_3 und $2 \text{ Na}_2\text{S}$ bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 36,41% S: 8,98% Cl: 54,61%

ermittelte Werte: Cr: 36,58% S: 9,43% Cl: 54,41%

Tab.4.2.-15.: Pulverdaten des Produkts aus 5 CrCl_3 und 2 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, vollständige Indizierung als tetragonales $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$, $a=1632,2^{+1,1}$ pm, $c=1569,6^{+1,0}$ pm, $V_Z=2519,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
2	2	0	3	1758	1782
3	1	0	4	2214	2227
1	0	3	4	2394	2390
3	0	2	1	3001	2967
3	3	0	1	3995	4008
5	0	0	1	5600	5567
2	0	5	1	6871	6911
5	2	2	9	7450	7421
2	1	6	5	9771	9783
6	2	2	4	9858	9871
6	2	5	5	14898	14928
4	1	7	1	15613	15585
4	4	6	1	15807	15795
2	0	8	1	16319	16303
7	5	2	1	17451	17442
8	5	1	10	20068	20060
7	7	0	2	21804	21824
3	2	9	2	22372	22400
9	1	6	1	26931	26930
8	7	4	2	29014	29017
8	1	8	2	29884	29887
7	7	8	2	37265	37235

Die pyknometrische Dichtebestimmung ergab $d_{\text{pyk}} = 2,12 \text{ g cm}^{-3}$, woraus sich die Anzahl der Formeleinheiten mit den Werten $MG = 714,051 \text{ g mol}^{-1}$ und $V_Z = 2519,6 \text{ cm}^3$ zu $Z = 7,48$ errechnen läßt. Im tetragonalen Kristallsystem wären 7 Formeleinheiten sehr unwahrscheinlich, so daß die Elementarzelle mit großer Wahrscheinlichkeit 8 Formeleinheiten enthält. Daraus errechnet sich eine röntgenographische Dichte von $d_{\text{rö}} = 2,27 \text{ g cm}^{-3}$.

Cr₅S₂Cl₁₃

Aus der Mischung $\text{CrCl}_3:\text{Na}_2\text{S}=5:1$ konnte die Verbindung $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{13}$ dargestellt werden. Sie kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten:

$a = 781,9 \pm 0,9 \text{ pm}$, $b = 1212,6 \pm 0,6 \text{ pm}$, $c = 1338,0 \pm 0,6 \text{ pm}$

Die naßchemischen Analysen bestätigten die Zusammensetzung der Verbindung recht gut, wobei lediglich der Schwefelgehalt zu hoch ist. Das ist, bei der Genauigkeit der übrigen Analysenwerte, auf den relativ geringen Schwefelgehalt der Verbindung zurückzuführen. Bei der Schwefelbestimmung wurden in der Regel zu hohe Gehalte ermittelt, was sich auf einen so geringen rechnerischen Gehalt besonders gravierend auswirkt.

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 34,53% S: 4,26% Cl: 61,21%

ermittelte Werte: Cr: 34,60% S: 7,13% Cl: 61,07%

Abb.4.2.-21.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 5 CrCl_3 und 1 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

Tab.4.2.-16.: Pulverdaten des Produkts aus 5 CrCl_3 und 1 Na_2S bei 870 K und 7 d Temperzeit, vollständige Indizierung als orthorhombisches $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$, $a=781,9^{+0,9} \text{ pm}$, $b=1212,6^{+0,6} \text{ pm}$, $c=1338,0^{+0,6} \text{ pm}$, $V_Z=764,4 \text{ cm}^3$, $\lambda=154,051 \text{ pm}$

h	k	l	I_O	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
1	0	0	10	971	970
0	2	3	3	4554	4597
0	3	2	6	4958	4957
0	0	5	2	8321	8285
1	1	5	4	9635	9659
1	3	4	4	9963	9904
4	1	0	4	15957	15931
0	2	7	1	17911	17853
4	1	4	2	21221	21234
3	4	5	1	23448	23475
2	7	4	1	28956	28954

Die pyknometrische Dichte des $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ wurde zu $d_{\text{pyk}} = 1,86 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Daraus ergeben sich bei $\text{MG} = 752,933 \text{ g mol}^{-1}$ und $V_Z = 764,4 \text{ cm}^3$ $Z = 1,89$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Auf der Basis von gerundeten 2 Formeleinheiten beträgt die röntgenographische Dichte dann $d_{\text{rö}} = 1,970 \text{ g cm}^{-3}$.

Bei einem Vergleich der Gitterkonstanten des orthorhombischen $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ mit denen des ebenfalls orthorhombischen CrSCl , kann festgestellt werden, daß zwischen beiden Gittern Umrechnungsfaktoren bestehen, durch die man die Gitterparameter angleichen kann. Diese Umrechnungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tab.4.2.-17.: Gitterkonstanten und Umrechnungsfaktoren für die orthorombisch kristallisierenden Verbindungen CrSCl und $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$

Gitterkonstanten des CrSCl	Umrechnungsfaktor	Gitterkonstanten des $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$
$a = 695,4 \text{ pm}$	$\times \sqrt{3} = 1204,0 \approx$	$b = 1212,6 \text{ pm}$
$b = 786,2 \text{ pm}$	$\approx$	$a = 781,9 \text{ pm}$
$c = 948,4 \text{ pm}$	$\times \sqrt{2} = 1341,0 \approx$	$c = 1338,0 \text{ pm}$

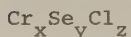
Bei einem direkten Vergleich der Guinier-Aufnahmen der beiden Verbindungen ist zu beobachten, daß einige starke Reflexe in beiden Aufnahmen vertreten sind, andererseits jedoch enthalten beide Diagramme unabhängig voneinander starke Reflexe, die mit den Gitterkonstanten der anderen Spezies nicht beschrieben werden können. Daher liegt die Vermutung nahe, daß bei dem $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$

ein kristallographisches Grundgerüst aufgebaut wird, das beim CrSCl durch Ersatz von jeweils zwei Chloratomen durch ein Schwefelatom "abgemagert" wird. Dadurch ist es dann möglich, das neue Gitter mit kleineren Parametern zu beschreiben, obwohl noch Netzebenen des vorherigen Gitters vorhanden sind, die die Gitter durch $\sqrt{2}$ und $\sqrt{3}$ -Beziehungen miteinander verknüpfen. Dafür spricht auch, daß in der Elementarzelle des $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ zwei Formeleinheiten, also 38 Teilchen, in der Zelle des CrSCl jedoch mit 4 Formeleinheiten nur noch 12 Teilchen enthalten sind.

Es stellt sich jetzt die Frage, warum die Verbindungen $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ und $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ nicht ebenfalls orthorhombisch mit ähnlichen Gitterkonstanten kristallisieren. Diese Frage ist anhand von Pulverdiagrammen, ohne Kenntnis der jeweiligen Strukturen, sicher nicht endgültig zu beantworten. Es kann daher nur vermutet werden, daß diese Verbindungen auf Grund ihrer Zusammensetzung auf eine tetragonale Metrik ausweichen müssen bzw. können. Betrachtet man dieses Phänomen von Seiten der orthorhombischen Spezies, so ist es möglich, daß erst so viel Chlor durch Schwefel ersetzt werden muß, wie das beim CrSCl der Fall ist, um das Gitter auf die kleinere Metrik umbauen zu können. Das impliziert, daß kristallographische Übergangszustände, also sukzessiver Umbau des Gitters, zwischen den beiden orthorhombischen Gittern nicht möglich sind. Von der Seite der tetragonalen Verbindungen aus betrachtet, ist es möglich, daß in

einem mittleren Bereich des Chlor-Schwefel-Verhältnisses die Verbindungen in der höher symmetrischen, tetragonalen Metrik kristallisieren können. Beim Über- oder Unterschreiten dieses Bereichs "bröckelt" der Kristallaufbau zum jeweils kleineren oder größeren orthorhombischen System unter Symmetrieverlust ab. Allerdings sind diese Erklärungen rein hypothetisch, da Einkristalle der Verbindungen bisher nicht dargestellt wurden.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Typs



Um nach der gleichen Methode, d.h. durch Reaktion von CrCl_3 mit einem Chalkogenid, Chromselenochloride darzustellen, wurde das Chrom(III)-chlorid mit ZnSe gemischt. Wie bereits im Kapitel 3.2.2. erwähnt, war sowohl das selbst dargestellte als auch das gekaufte Selenid mit etwas elementarem Zink verunreinigt. Daher mußten die Proben nach der Präparation mit HCl gewaschen werden, um das Zinkmetall zu entfernen. Na_2Se stand für diese Versuche nicht zur Verfügung (es ist seit einigen Jahren nicht mehr über den Handel zu beziehen). Wie bereits bei den Versuchen, die Chromthiochloride darzustellen, zu sehen war, ist es nicht vorteilhaft, Zinkchalkogene zur Reaktion mit CrCl_3 einzusetzen. Bei den Reaktionen waren die aus diesen Versuchen erhaltenen Proben in der Regel schlechter kristallisiert als die Präparate aus $\text{CrCl}_3\text{Na}_2\text{S}$ -Mischungen.

Als erster Versuch zur Darstellung von Selenverbindungen sollte Cr_2Se_3 durch Reaktion von 2CrCl_3 mit 3ZnSe dargestellt werden. Von dieser Verbindung sind vier Modifikationen bekannt (vgl. Tab.4.2.-18.). WEHMEIER et al. [72] fanden je eine monokline, eine hexagonale und eine rhomboedrische Modifikation der Verbindung, CHEVRETON und DUMONT [73] fanden eine weitere hexagonale Modifikation der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,68}\text{Se}$, was in etwa dem Cr_2Se_3 entspricht. Die Beugungsdiagramme sind bei allen Modifikationen in den stärksten Reflexen sehr ähnlich, obwohl die Gitterkonstanten erheblich voneinander abweichen.

Tab.4.2.-18.: Modifikationen des Cr_2Se_3

Kristallsystem	a pm	b pm	c pm	β°	Literatur
monoklin	622,7	358,2	1152,8	90,77	[72]
rhomboedrisch	621,0		1739,0		[72]
hexagonal	361,2		577,5		[72]
hexagonal	628,0		1164,0		[73]

Das hier erhaltene Präparat hat ein Beugungsdiagramm, in dem alle Reflexe der rhomboedrischen und der hexagonalen Modifikation nach WEHMEIER et al., sowie die stärksten Reflexe der monoklinen und nach CHEVRETON und DUMONT enthalten sind. Das ist allerdings nicht weiter verwunderlich, da die Reflexe aller vier Phasen nahezu identische $\sin^2\theta$ -Werte besitzen. Zusätzlich treten bei den eigenen Präparaten 11 Reflexe auf, von denen 8 nach den bekannten Phasen des Cr_2Se_3

indizierbar sind, von den Autoren jedoch nicht beobachtet wurden. Drei Reflexe lassen sich nicht zuordnen. Sie gehören weder dem Beugungsdiagramm der Ausgangssubstanzen noch dem anderer Chromselenide an.

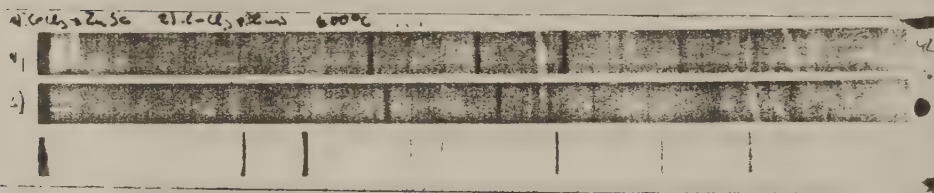


Abb.4.2.-22.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 2 CrCl_3 und 3 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

Wie bereits das Auftreten von nicht zuzuordnenden Reflexen vermuten läßt, besteht das Präparat nicht nur aus den vier Modifikationen des Cr_2Se_3 , sondern enthält zusätzlich noch eine Verunreinigung. Das ist auch aus den Analysenergebnissen zu erkennen, da die Summe der Einzelbestimmungen nicht 100% bzw. nur annähernd diesen Wert erreicht.

Analysenwerte:

berechnete Werte: Cr: 30,51% Se: 69,49%

ermittelte Werte: Cr: 29,17% Se: 63,92%

Qualitative Untersuchungen ergaben, daß die Probe weder Zn noch Chlor enthält. Die Vermutung, daß oxidische Verunreinigungen vorliegen, läßt sich durch die Röntgenaufnahme nicht beweisen; bei den nicht identifizierbaren Reflexen handelt es sich jedenfalls nicht um Chromoxidreflexe.

Tab.4.2.-19.: Pulverdiagramm des Produkts aus 2 CrCl_3 und 3 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, indiziert als a) hexagonales Cr_2Se_3 , $a=359,0 \pm 3,0$ pm, $c=577,0 \pm 7,1$ pm, $V_Z=38,8$ cm³, b) hexagonales Cr_2Se_3 , $a=633,8 \pm 7,1$ pm, $c=1151,3 \pm 19,9$ pm, $V_Z=241,3$ cm³, c) monoklines Cr_2Se_3 , $a=618,5 \pm 1,0$ pm, $b=362,8 \pm 3,0$ pm, $c=1156,8 \pm 0,5$ pm, $\beta=91,36 \pm 0,02^\circ$, $V_Z=156,4$ cm³, d) trigonales Cr_2Se_3 , $a=622,4 \pm 2,1$ pm, $c=1730,9 \pm 11,0$ pm, $V_Z=116,6$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I _O	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
1	0	0	1	1507	1522	c +
0	0	1			1782	a
0	0	2			1790	b
0	0	2	3	1788	1775	c
0	0	3			1782	d
1	0	0	1	1937	1969	b +
1	0	1			1956	c +
0	1	2	2	2893	2834	d +
			1	3139		-
			1	3520		-
0	1	0	2	4548	4508	c +
0	0	2			7128	a
0	0	4			7162	b
0	0	4	3	7095	7098	c
0	0	6			7129	d
1	0	1			7921	a
1	1	2	10	7913	7969	b
1	1	3			7909	d

Fortsetzung Tab.4.2.-19.

h	k	l	I_o	$\sin^2 \theta_{obs}$ $\times 10^5$	$\sin^2 \theta_{calc}$ $\times 10^5$	Zuordnung
1	0	4	2	8879	8808	c +
2	0	2	2	9635	9668	b +
2	1	$\bar{2}$	1	12669	12647	c +
1	0	2			13267	a
$\bar{1}$	1	4	8	13316	13316	c
1	1	6			13255	d
1	1	0			18416	a
3	1	0	6	18472	18472	c
3	0	0			18379	d
2	1	5	3	21379	21409	c +
1	0	3			22177	a
1	1	6	3	22209	22202	b
1	1	9			22167	d
1	1	2			25544	a
2	2	2	1	25449	25424	b
3	0	6			25508	d
2	0	1			26447	a
2	2	3	3	26341	26287	d
			1	27814		-
0	0	8			28646	b
0	0	12	1	28645	28517	d
3	1	5	1	28997	28968	c +
2	0	2			31683	a
2	2	6	2	31690	31634	d

+ = von den Autoren nicht beobachtete, aber indizierbare Reflexe

keine anderen Chrom-Selen-Verbindungen beobachtet werden.

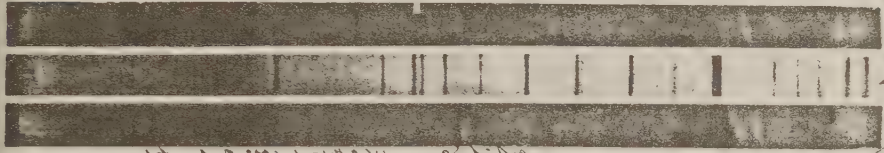


Abb.4.2.-23.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

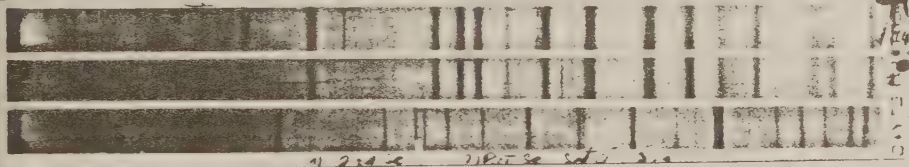


Abb.4.2.-24.: Guinier-Aufnahme der Produkte aus 1) 2 CrCl_3 und 1 ZnSe 2) 3 CrCl_3 und 1 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

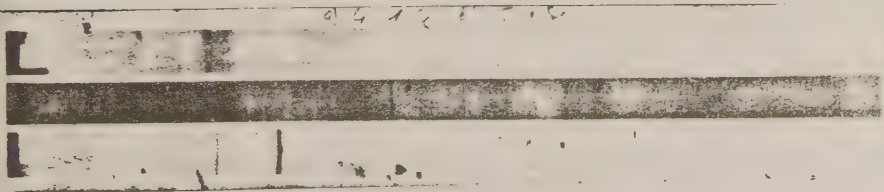


Abb.4.2.-25.: Guinier-Aufnahme der Produkte aus a) 4 CrCl_3 und 1 ZnSe b) 5 CrCl_3 und 1 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

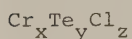
Der soeben beschriebene Vorversuch hat den Beweis erbracht, daß Reaktionen zwischen CrCl_3 und ZnSe ablaufen. Zur Darstellung von Chromselenochloriden auf diesen Wege wurde CrCl_3 mit ZnSe in den molaren Mischungsverhältnissen 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 und 5:1 zusammengegeben und jeweils 14 Tage getempert. Alle Proben enthielten nach der Reaktion noch CrCl_3 neben einem schwarzen Pulver. Die Proben wurden mit Cr^{2+} -Ionen-haltiger Lösung und mit HCl gewaschen, um einerseits das CrCl_3 , andererseits das elementare Zink zu entfernen. Die Präparate aus den Mischungen 1:1 bis 1:3 zeigten bei den Guinier-Aufnahmen das Beugungsdiagramm des hexagonalen Selen. Aus den beiden anderen Mischungen resultierten Produkte, deren Röntgenaufnahmen nur zwei Reflexe (4:1-Mischung) bzw. keine Reflexe (5:1-Mischung) zeigten. Die Probenmenge nach der Aufbereitung war bei den beiden letzten Präparaten verschwindend gering, was bei dem geringen Anteil an eingesetztem ZnSe nicht verwundert. Bei qualitativen Untersuchungen der Proben konnte kein Chrom und kein Chlor nachgewiesen werden, sondern nur Selen. Wenn man die Präparate vor der Aufbereitung, also mit dem anhaftenden CrCl_3 röntgt, ist ausschließlich das Beugungsdiagramm des Chrom(III)-chlorids zu beobachten.

Chromselenochloride sind auf diesem Wege nicht darstellbar. Im Gegensatz zu den Thioverbindungen reagiert Zinkselenid mit CrCl_3 nicht zu ternären Verbindungen, sondern ausschließlich zu Cr_2Se_3 . Es konnten ebenfalls

Tab.4.2.-20.: Pulverdaten des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 ZnSe bei 870 K und 14 d Temperzeit, vollständig indiziert als hexagonales, metallisches Selen, $a=436,1^{+0,6}$ pm, $c=495,4^{+0,4}$ pm, $V_Z=49,2$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$
1	0	0	6	4131	4103
1	0	1	10	6561	6583
1	1	0	3	12420	12444
1	0	2	5	13802	13873
1	1	1	4	14856	14836
2	0	0	1	16591	16653
2	0	1	3	19052	19059
0	0	3	2	21747	21720
1	1	2	2	22126	22123
1	0	3	2	25898	25806
2	0	2	2	26252	26305
2	1	0	1	29091	29038
2	1	1	1	31616	31665
1	1	3	1	34119	34042
2	1	2	1	38706	38749
3	0	1	1	39975	39943
1	0	4	1	42976	43024

Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Typs



In Analogie zu den Versuchen mit Mischungen aus CrCl_3 und ZnSe wurden Mischungen aus CrCl_3 und ZnTe vorbereitet (2:3, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 und 1:5) und bei 870 K getempert. Da bei den Versuchen keine Veränderung an den Versuchsmischungen festgestellt werden konnten, wurde die Temperzeit von 6 Tagen auf 14 Tage, 21 Tage und schließlich auf einen Monat erhöht. Die Proben wurden von ZnTe , Zn und CrCl_3 befreit, um eventuell entstandene Produkte auch im Spurenmaßstab beobachten zu können. Bei keinem der Versuche gelang es, ein Produkt zu isolieren. Die Röntgenaufnahmen enthielten stets nur die Beugungsdiagramme der Ausgangssubstanzen.

Versuche, die Mischungen in Quarzampullen unter Argon zu tempern, wobei das Inertgas zu einer Druckerhöhung bei hohen Temperaturen und dadurch möglicherweise zur Initialisierung einer Reaktion dienen sollte, ergaben kein anderes Ergebnis als das bei den Proben aus dem Reaktionsrohr erhaltene. Es konnten weder Chromtel-

Abb.4.2.-26.: Guinier-Aufnahme des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 ZnTe bei 870 K und 21 d Temperzeit, $\lambda=154,051$ pm

luride noch Chromtellurochloride beobachtet werden. Exemplarisch ist hier das Beugungsdiagramm des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 ZnTe wiedergegeben, das 21 Tage bei 870 K im Reaktionsrohr getempert wurde.

Tab.4.2.-21.: Pulverdaten des Produkts aus 1 CrCl_3 und 1 ZnTe bei 870 K und 21 d Temperzeit, indiziert als a) hexagonales CrCl_3 , $a=594,1^{+0,5}$ pm, $c=1734,6^{+2,6}$ pm, $V_Z=319,4$ cm³, b) kubisches ZnTe , $a=608,6^{+8,8}$ pm, $V_Z=135,8$ cm³, $\lambda=154,051$ pm

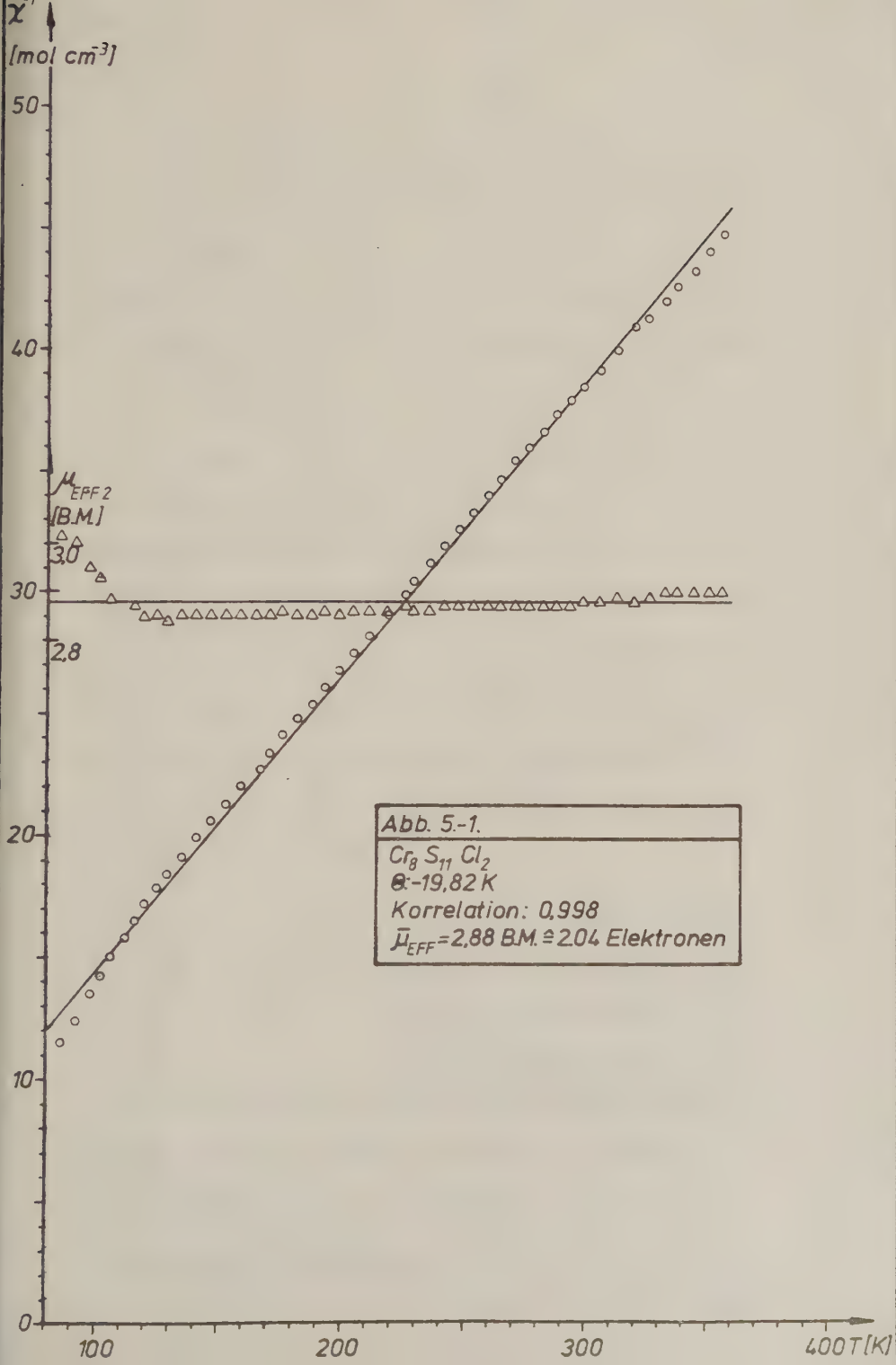
h	k	l	I_0	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$ $\times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$ $\times 10^5$	Zuordnung
0	0	3	6	1776	1775	a
1	0	0	2	2248	2242	a
1	1	1	5	4818	4806	b
2	0	0	1	6409	6408	b
1	1	1	1	6919	6922	a
1	1	2	1	7526	7514	a
1	1	4	10	9867	9880	a
2	2	0	3	12843	12816	b
3	1	1	1	17624	17622	b
3	0	0	5	20171	20175	a
3	0	3	1	21943	21950	a
4	0	0	1	25687	25632	b
0	0	12	1	28386	28395	a
2	2	4	1	30063	30055	a
4	2	0	1	32000	32040	b
4	2	2	1	38434	38448	b

5. UNTERSUCHUNG DER MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN DER CHROMTHIOCHLORIDE

Wie in der Einleitung angesprochen wurde, sind bei Chromchalkogenochloriden interessante magnetische Eigenschaften zu erwarten. Daher wurden von den hier neu dargestellten Verbindungen (CrSCl , $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$, $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ und $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$) magnetische Messungen mit der Faraday-Waage durchgeführt. Zusätzlich wurde auch die bereits bekannte Verbindung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ wurde bei früheren Arbeiten [4] aus CrCl_3 mit H_2S bei 640 K dargestellt. Dabei konnte für diese Verbindung die Permeabilität mit $\mu=2,860$ B.M. entsprechend 2,03 ungepaarten Elektronen ermittelt werden. Dies überraschte, da man für dreiwertiges Chrom den Wert $\mu=3,873\pm 3$ ungepaarten Elektronen erwartet.

Wie sich bei der vorliegenden Arbeit gezeigt hat, kann $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ auch durch Reaktion von CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS bei 870 K erhalten werden. Diese neue Darstellung, die hier durch Röntgenaufnahmen und Analysendaten belegt ist, sollte durch die magnetische Messung bestätigt werden, indem man wiederum den Wert von 2 ungepaarten Elektronen erhält.

Die magnetischen Messungen wurden im Temperaturintervall von 86 bis 386 K durchgeführt. In der folgenden Übersicht sind die Messergebnisse der früheren Untersuchungen (A) den Daten des neuen Präparats (B) gegenübergestellt.



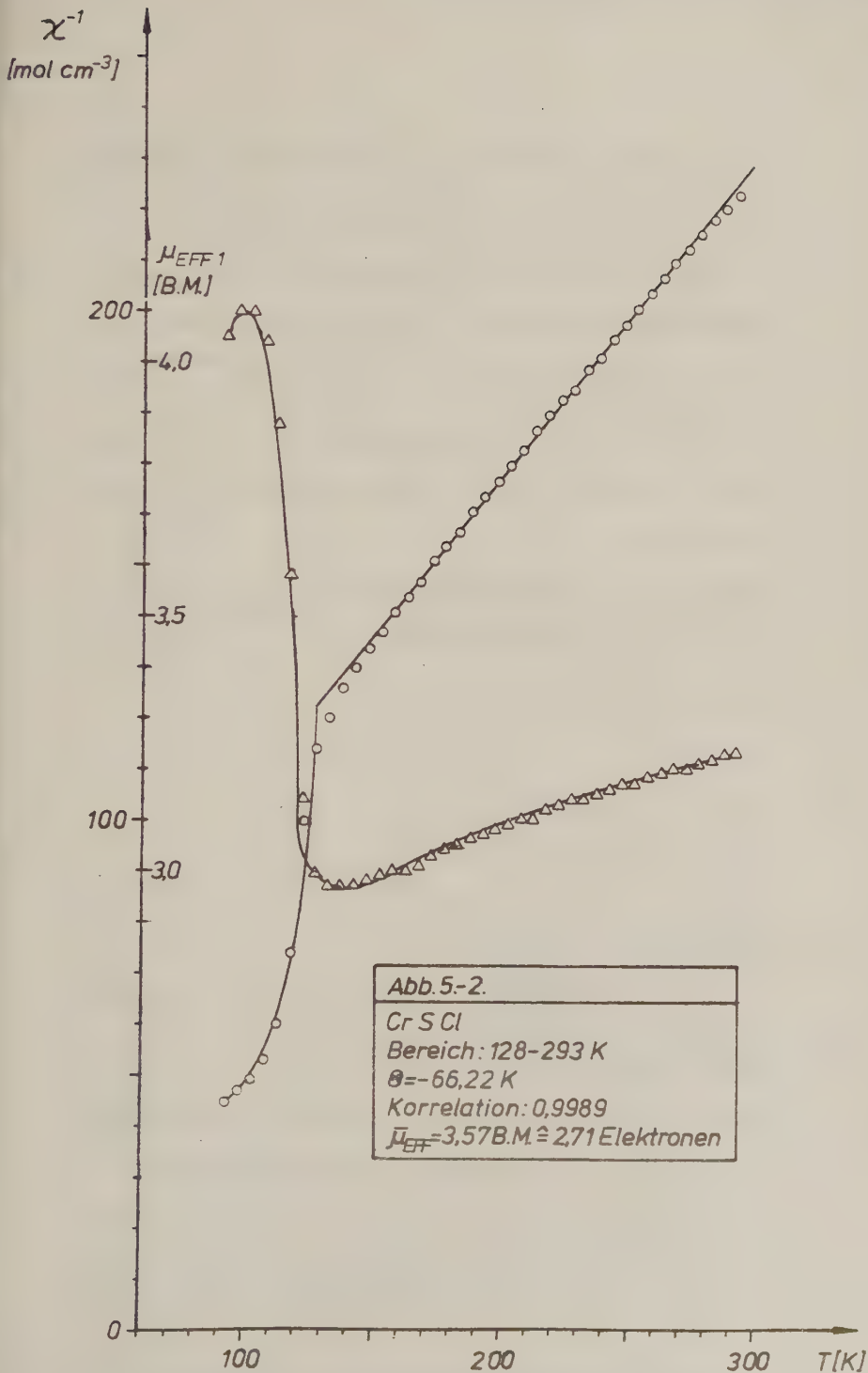
Ergebnisse der magnetischen Messung an $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$

	(A)	(B)
Steigung $\text{mol cm}^{-3}\text{K}^{-1}$:	0,1220	0,1212
Ordinatenabschnitt mol cm^{-3} :	3,0167	2,4011
asympt. CURIE-Temperatur Θ K :	-24,73	-19,82
Korrelation:	0,9999	0,9979
$\bar{\mu}_{\text{eff}}$ B.M. :	2,86	2,88
ungepaarte Elektronen:	2,03	2,04

Bis auf die asymptotische CURIE-Temperatur und den Ordinatenabschnitt besteht gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten. Die genannten Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die beiden Werte über einen nicht vermessenen Temperaturbereich von ca. 100 K extrapoliert wurden. Die Übereinstimmung der übrigen Messdaten mit denen aus den früheren Untersuchungen bestätigen zusätzlich zu den Röntgen- und Analysendaten, daß bei der Umsetzung von 8 CrCl_3 mit 11 Na_2S bzw. ZnS die bekannte Verbindung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ resultiert. Der Verlauf der reziproken Molsuszeptibilität χ_{mol} und der Permeabilität $\bar{\mu}_{\text{eff}}$ aufgetragen gegen die Temperatur ist in Abb,5.-1. wiedergegeben.

Magnetische Messung an CrSCl

Die Verbindung CrSCl zeigte unterhalb von 128 K kollektiven Magnetismus. Oberhalb dieser Temperatur ist CrSCl paramagnetisch mit $\bar{\mu}_{\text{eff}} = 3,57$ B.M. $\approx 2,71$ ungepaarten Elektronen. Dieser Wert ist für dreiwertigen Chrom zu gering. Betrachtet man den bei Raumtemperatur gemessenen Wert



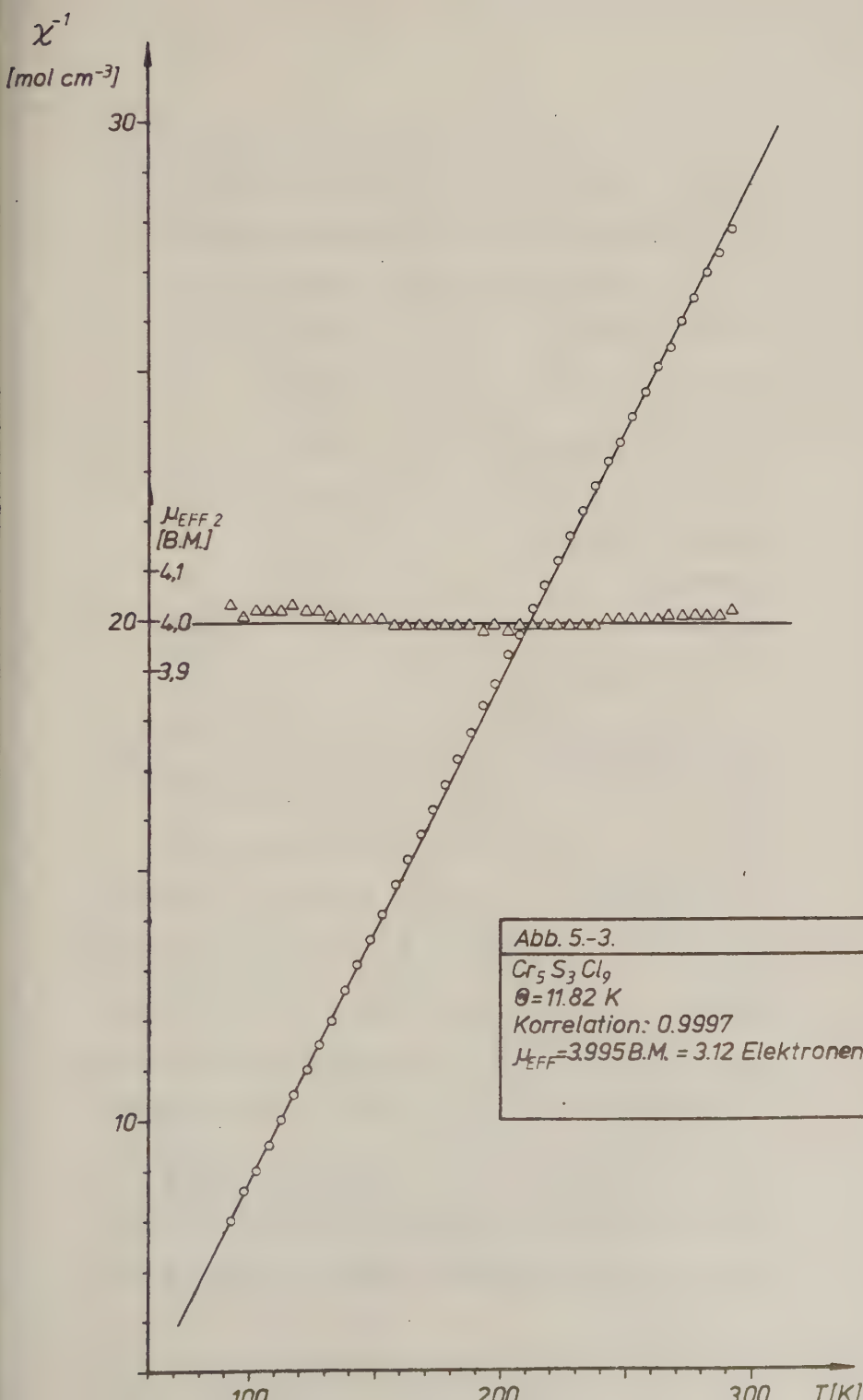
von μ_{eff} (293 K) = 3,66 B.M. $\hat{=}$ 2,8 ungepaarten Elektronen, so ist dieser Wert zwar immer noch zu gering, zeigt aber bereits eine Annäherung an den theoretischen Wert von drei ungepaarten Elektronen. Das unter 128 K beobachtete starke magnetische Moment erlaubt entweder eine Deutung als Ferri- oder Ferromagnetismus. Wird aus den Messwerten im paramagnetischen Bereich wie hier eine stark negative asymptotische CURIE-Temperatur ($\Theta = -66,22$ K) extrapoliert, handelt es sich erfahrungsgemäß um Ferrimagnetismus [74].

Ergebnisse der magnetischen Messung an CrSCl im paramagnetischen Bereich (128-293 K).

Steigung $\text{mol cm}^{-3} \text{K}^{-1}$:	0,6285
Ordinatenabschnitt mol cm^{-3} :	41,61
$\bar{\mu}_{\text{eff}}$ B.M. :	3,57
ungepaarte Elektronen:	2,71
asympt. CURIE-Temperatur Θ K :	-66,22
Auftragungen χ_{mol}^{-1} und μ_{eff} gegen T siehe Abbildung 5.-2..	

Magnetische Messung an $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$

$\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ erwies sich als paramagnetische Verbindung. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 93 bis 293 K durchgeführt. Bei der Auftragung von χ_{mol}^{-1} gegen T ergibt sich eine Gerade mit der recht guten Korrelation von 0,9997. Die asymptotische CURIE-Temperatur $\Theta = 11,82$ liegt so nahe an 0 K, daß unterhalb der unteren Messgrenze von 93 K kein kollektiver Magnetismus mehr zu erwarten ist. Das magnetische Moment der Verbindung



wurde zu $\bar{\mu}_{\text{eff}}=3,99$ B.M., entsprechend 3,12 ungepaarten Elektronen, bestimmt. Das ist geringfügig größer als der zu erwartende Wert von 3,0 ungepaarten Elektronen.

Ergebnisse der magnetischen Messung an $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$

Temperaturbereich: 93 - 293 K

Steigung $\text{mol cm}^{-3}\text{K}^{-1}$: 0,0999

Ordinatenabschnitt mol cm^{-3} : -1,1821

äsympt. CURIE-Temperatur θ K : 11,82

$\bar{\mu}_{\text{eff}}$ B.M. : 3,99

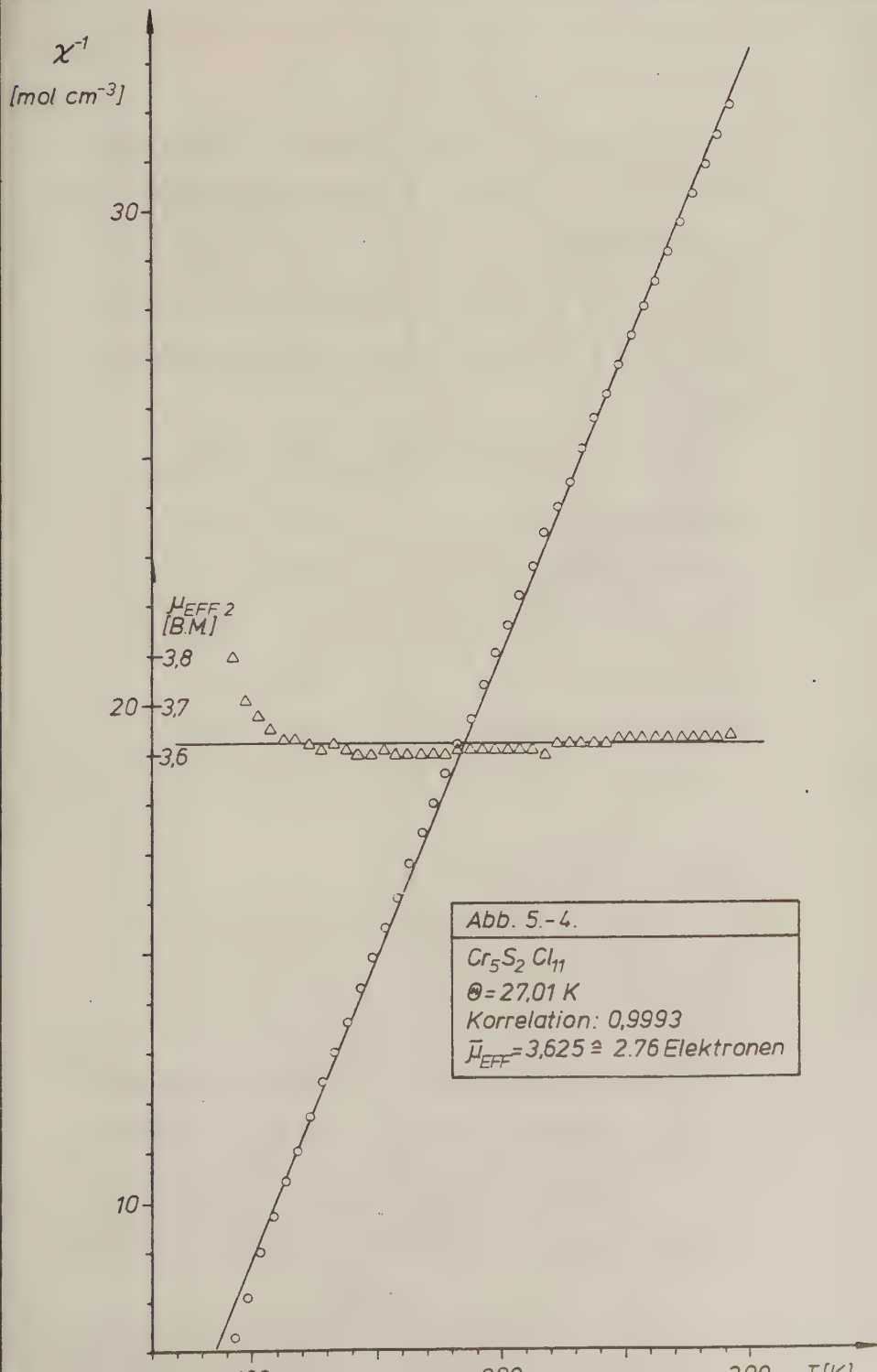
ungepaarte Elektronen: 3,12

Korrelation: 0,9997

Auftragung von χ_{mol}^{-1} und μ_{eff} gegen T siehe Abbildung 5.-3..

Magnetische Messung an $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$

Die Verbindung $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ erwies sich ebenfalls als paramagnetisch. Das magnetische Moment ist hier jedoch kleiner als der zu erwartende Wert. Er beträgt $\mu_{\text{eff}}=3,62$ B.M., was 2,76 ungepaarten Elektronen pro Cr^{3+} -Ion entspricht. Wertet man jedoch nicht den ganzen Messbereich von 93 bis 293 K aus, sondern nur den oberen Bereich von 193 bis 293 K, erhöht sich das mittlere magnetische Moment bei besserer Korrelation der Messwerte auf $\bar{\mu}_{\text{eff}}=3,69$ B.M., entsprechend 2,83 ungepaarten Elektronen. Der Graph von χ_{mol}^{-1} gegen T ist also nicht völlig linear, die Steigung nimmt bei höheren Temperaturen ab. Daraus und aus der asymptotischen CURIE-Temperatur von $\theta=27,01$ K könnte man schließen, daß unterhalb von 93 K möglicherweise kollektive Effekte auftreten.



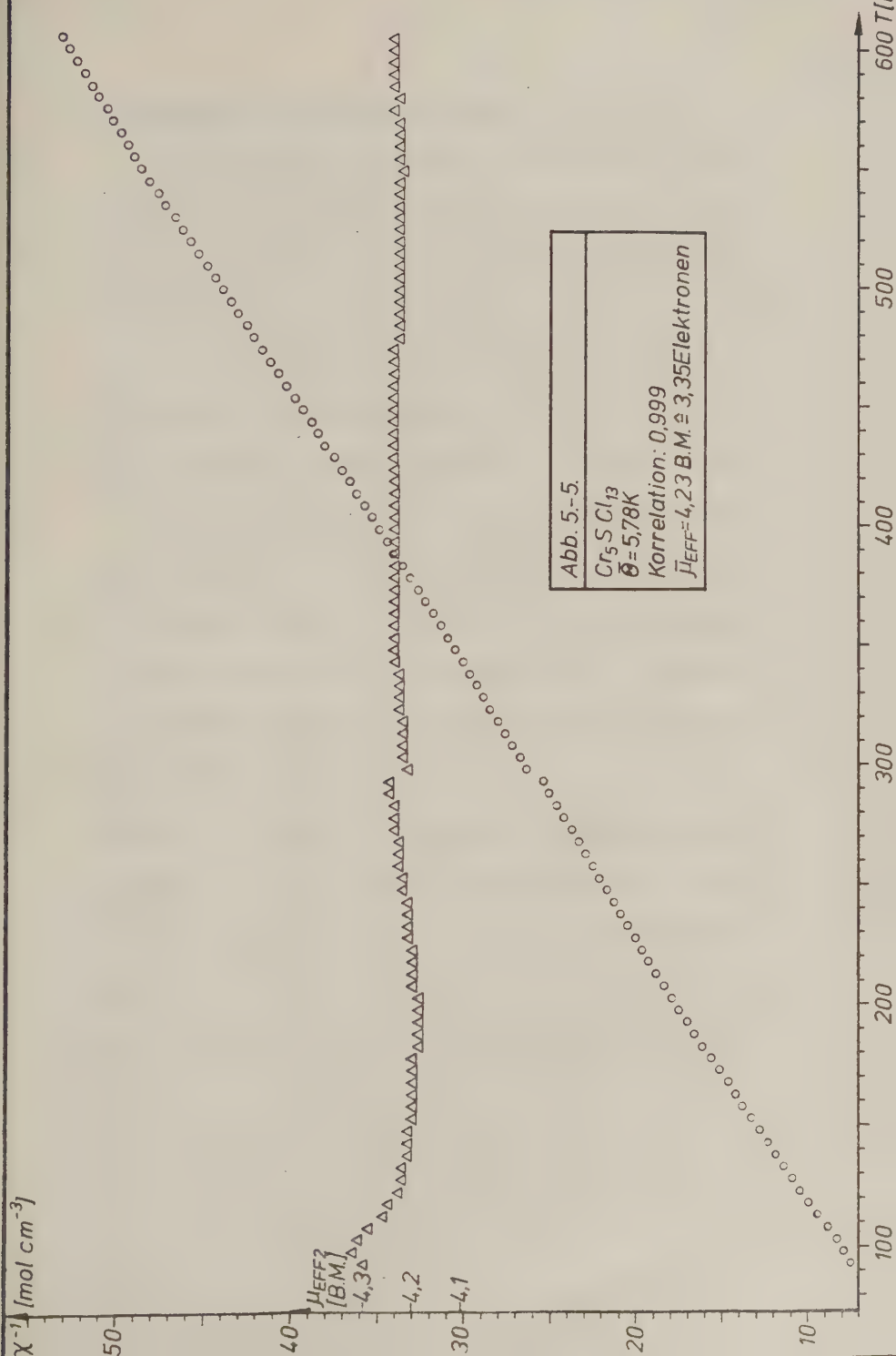
ten; bei dem hier ermittelten positiven Θ wäre Ferro-magnetismus zu erwarten. Zur Verdeutlichung des Anstiegs des magnetischen Moments bei höheren Temperaturen werden die Auswertungen des gesamten Temperaturbereichs von 93 bis 293 K und des oberen Temperaturbereichs von 193 bis 293 K in der folgenden Datenliste gegenübergestellt.

Ergebnisse der magnetischen Messung an $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$

	93-293 K	193-293 K
Steigung $\text{mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$:	0,1219	0,1173
Ordinatenabschnitt mol cm^{-3} :	-3,2922	-2,1769
asympt. CURIE-Temperatur Θ K :	27,01	18,56
Korrelation:	0,9993	0,9999
$\bar{\mu}_{\text{eff}}$ B.M. :	3,62	3,69
ungepaarte Elektronen:	2,76	2,83
Auftragungen von χ_{mol}^{-1} und μ_{eff} gegen T siehe Abbildung 5.-4.		

Magnetische Messung an $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$

Die magnetischen Messungen an der Verbindung $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ im Temperaturbereich von 93 bis 293 K zeigten, daß die Verbindung in erster Näherung paramagnetisch ist, jedoch ein für Cr^{3+} zu großes magnetisches Moment besitzt ($\bar{\mu}_{\text{eff}}=4,22$ B.M. entsprechend 3,34 ungepaarten Elektronen). Wertet man die Messdaten in kleineren Temperaturintervallen aus, zeigt sich, daß das CURIE-WEISS'sche Gesetz im Gesamtmessbereich nicht erfüllt ist. Das magnetische Moment nimmt mit der Temperatur zu. Die Anzahl



der ungepaarten Elektronen steigt von 3,13 ($\mu=4,01$ B.M.) im Temperaturbereich von 93 bis 143 K auf 3,54 ($\mu=4,43$ B.M.) an. Bei höheren Temperaturen (298 bis 603 K) beobachtet man dann wieder eine Abnahme des magnetischen Moments, jedoch nicht auf den Wert für drei ungepaarte Elektronen ($\mu=3,87$ B.M.), sondern auf $\bar{\mu}_{\text{eff}}=4,21$ B.M. $\hat{=}$ 3,33 ungepaarte Elektronen.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß bei der Verbindung schwache kooperative Effekte, z.B. sehr schwacher Ferrimagnetismus, vorliegen könnte. Nicht erklärlich ist dabei die Tatsache, daß ein für Cr^{3+} zu hohes magnetisches Moment beobachtet wird. Ohne Kenntnis der Kristallstruktur des $\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$ ist dieses Verhalten nicht deutbar.

Ergebnisse der magnetischen Messungen an $\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$

	93-293 K	298-603 K
Steigung $\text{mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$:	0,0898	0,0892
Ordinatenabschnitt mol cm^{-3} :	-0,5669	-0,4659
asympt. CURIE-Temperatur Θ K :	6,34	5,22
Korrelation:	0,9987	0,9998
$\bar{\mu}_{\text{eff}}$ B.M. :	4,22	4,23
ungepaarte Elektronen:	3,34	3,35
Auftragung von χ_{mol}^{-1} und μ_{eff} gegen T siehe Abbildung 5.-5.		

6. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

6.1. ZUSAMMENFASSUNG

1. Um stöchiometrisch reines und reaktives Chrom(III)-sulfid darzustellen, wurden die Reaktionen von reinem und der Luft ausgesetztem Chrom(II)-acetat, Tripyridinchrom(III)-chlorid, Chromacetylacetonat, Chrom(II)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und elementarem Chrom im H_2S -Strom bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das gelang nur mit Chrom(III)-acetat bei 1070 K und $CrCl_3$ bei 920 K (nach RÜDORFF und STEGMANN [61]) bzw. 1270 K (nach RADZHOVSKAJA und OGANESIAN [62]). Für die Darstellung aus $CrCl_3$ ist die niedrigere Temperatur vorzuziehen, da $CrCl_3$ im Bereich von 920 - 970 K zu sublimieren beginnt, was zu geringeren Cr_2S_3 -Ausbeuten bei höheren Temperaturen führt. Alle anderen Ausgangssubstanzen führten zu Produkten, die mehr oder weniger stark mit Cr_2O_3 verunreinigt waren.

2. Elementares Chrom reagiert bei 1170 K überraschenderweise nicht zu Cr_2S_3 sondern zu Cr_3S_4 . Das ist darauf zurückzuführen, daß bei dieser Temperatur H_2S schon zu 20% in H_2 und S zerfallen ist. Das Metall reagiert mit dem Schwefel, dessen Partialdruck unter diesen Bedingungen für die Bildung von Cr_2S_3 offensichtlich nicht ausreicht.

3. Durch chemische Transportreaktion mit $CrCl_3$ als Transportmittel wurde Cr_2S_3 in kristalliner Form dargestellt (Temperaturgefälle: 1040 $\rightarrow$ 880 K), womit erstmals Struk-

turuntersuchungen an Cr_2S_3 -Einkristallen durchgeführt werden konnten. Die Struktur ließ sich bis zu einem R-Wert von 21,2% verfeinern. Im Vergleich zu dem Vorschlag von JELLINEK [41], wonach sich die Cr_2S_3 -Struktur vom NiAs-Typ ableitet, wurde hier eine Überstruktur zu Modulo 3 in der c-Achse gefunden. Die besonders starken Überstrukturreflexe täuschen dabei Zentrosymmetrie vor, die für die restlichen Netzebenen jedoch nicht gilt. Die endgültige Verfeinerung der Struktur konnte nicht erreicht werden, da derzeit die hierfür notwendigen, aufwendigen Rechenprogramme nicht zur Verfügung stehen.

4. Bei den Umsetzungen von

1. Cr_2S_3 mit CrCl_3 bei 1370 K
2. CrCl_3 mit Chrom und Schwefel, Selen und Tellur bei 870 K
3. CrCl_3 mit Schwefel, Selen oder Tellur bei 870 K
4. Cr_2S_3 mit Cl_2 bei 570 K bis 1370 K in Temperaturschritten von 100 K

wurden keine Chromchalkogenochloride erhalten. Bei der Umsetzung von CrCl_3 mit Cr und S war lediglich Bildung von Cr_2S_3 aus den Elementen zu beobachten.

5. Durch Reaktionen von CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS wurde ein neuer Präparationsweg zur Darstellung von Chromthiochloriden gefunden. Dabei konnten die folgenden vier neuen Chromthiochloride erhalten werden (alle Röntgenaufnahmen ließen sich vollständig indizieren):

a) CrSCl kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a=695,0$ pm, $b=786,1$ pm, $c=948,8$ pm,

$V_Z = 312,3 \text{ cm}^3$, $Z=4$, $d_{r\ddot{o}} = 1,53 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{pyk} = 1,49 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Verbindung ist nicht identisch mit der von LE MEHAUTE et al. [47] beobachteten, ebenfalls orthorhombischen Phase ($a=475 \text{ pm}$, $b=732 \text{ pm}$, $c=338 \text{ pm}$).

b) $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten $a=772,8 \text{ pm}$, $c=913,3 \text{ pm}$, $V_Z=328,6 \text{ cm}^3$, $Z=1$, $d_{r\ddot{o}} = 2,05 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{pyk} = 1,97 \text{ g cm}^{-3}$.

c) $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten $a=1632,2 \text{ pm}$, $c=1569,6 \text{ pm}$, $V_Z=2519,6 \text{ cm}^3$, $Z=8$, $d_{r\ddot{o}} = 2,27 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{pyk} = 2,12 \text{ g cm}^{-3}$.

d) $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a=781,9 \text{ pm}$, $b=1212,6 \text{ pm}$, $c=1338,0 \text{ pm}$, $V_Z=764,4 \text{ cm}^3$, $Z=2$, $d_{r\ddot{o}} = 1,97 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{pyk} = 1,86 \text{ g cm}^{-3}$.

Zusätzlich konnte sowohl hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 als auch die bei früheren Arbeiten [4,5] beobachtete Verbindung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ aus CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS dargestellt werden.

6. Von den neuen Verbindungen wurden die magnetischen Eigenschaften untersucht. CrSCl ist bis 128 K ferrimagnetisch, $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ und $\text{Cr}_5\text{C}_2\text{Cl}_{11}$ sind rein paramagnetisch. Der Magnetismus von $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ ist kompliziert. Interpretiert man die Messungen im Temperaturbereich von 93 bis 603 K im Sinne des CURIE-WEISS'schen Gesetzes, resultiert hieraus das magnetische Moment $\bar{\mu}_{\text{eff}} = 4,22 \text{ B.M.}$, was für reinen Spinmagnetismus des dreiwertigen Chroms zu groß ist.

7. Bei Versuchen, CrSCl nach LE MEHAUTE et al. [47] aus CrCl_2 und Schwefel darzustellen, wurde lediglich trigo-

nales Cr_2S_3 ($a=594,8$ pm, $c=1117,7$ pm, $V_Z=206,3$ cm³, $Z=4$) beobachtet. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als daß diese Verbindung bislang nur aus den Elementen zugänglich war.

8. Beim Umsatz von CrCl_3 mit ZnSe in verschiedenen Mischungsverhältnissen konnten keine ternären Verbindungen erhalten werden. Jedoch gelang es, aus der Mischung von 2CrCl_3 mit 3ZnSe bei 870 K Cr_2Se_3 darzustellen, womit eine neue Präparationsmethode für diese Verbindung gefunden wurde. Bei analogen Versuchen mit CrCl_3 und ZnTe wurden keine Reaktionen beobachtet.

6.2. DISKUSSION

Bei den Versuchen zur Darstellung von Cr_2S_3 mit dem Ziel, ein möglichst reaktives und stöchiometrisch reines Präparat zu erhalten, konnte beim Umsatz von reinem und an der Luft oxidiertem Chrom(II)-acetatdihydrat, Chrom-acetylacetonat, Tripyridinchrom(III)-chlorid, Chrom(II)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und elementarem Chrom mit H_2S nur aus Chromacetatdihydrat bei 1170 K und aus CrCl_3 bei 920 bzw. 1270 K reines, hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3 erhalten werden. Bei den übrigen Ausgangsverbindungen wurde zwar auch die Bildung von Cr_2S_3 beobachtet, daneben lag aber stets Cr_2O_3 vor. Auch bei den Darstellungsversuchen mit Cr(II)-acetat war bis 870 K Cr_2O_3 als Verunreinigung nachzuweisen. Oberhalb dieser Temperatur lag dann ausschließlich Cr_2S_3 vor. Da alle Versuche unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt wurden, läßt sich die Bildung von Cr_2O_3 nur so erklären, daß der hierzu erforderliche Sauerstoff mit den Ausgangssubstanzen in den Darstellungsprozess eingebracht wurde. Hierzu kann festgestellt werden, daß der Sauerstoff auf zwei Arten in den Verbindungen vertreten ist, 1. in Form von Wasser als Kristallwasser oder Probenfeuchtigkeit, 2. im Anion bzw. Liganden.

Im Chrom(II)-acetatdihydrat ist Sauerstoff sowohl im Kristallwasser als auch im Anion vertreten. Bei tieferen Temperaturen resultieren aus dieser Verbindung Pro-

ben, die Cr_2O_3 enthalten. Erst oberhalb von 870 K kann mittels Guinier-Aufnahmen kein Oxid mehr nachgewiesen werden. Bei 1170 K resultierten schließlich Präparate, die sehr gut aufgelöste Guinier-Aufnahmen ergeben und analytisch aus reinem Cr_2S_3 bestehen.

Kristallwasser- und Sauerstoff-haltige Anionen können demnach bei tieferen Temperaturen zur Bildung von Cr_2O_3 als Nebenprodukt führen. Bei höheren Temperaturen wird die Bildung von Cr_2O_3 jedoch dann verhindert, wenn das H_2O bzw. das Anion schnell abgespalten und im Gasstrom fortgetragen wird, bevor es reagieren kann.

Von dem der Luft ausgesetzten Chrom(II)-acetat, das dabei seine Farbe von weinrot nach dunkelgrün änderte, konnten im H_2S -Strom auch bei höheren Temperaturen keine Cr_2O_3 -freien Präparate erhalten werden. Durch Stehen an der Luft bilden sich partiell Oxide bzw. Hydroxide des Chroms, die thermisch nicht gespalten werden können. Es resultieren stets Präparate, die Cr_2O_3 enthalten. Verbindungen, die O^{2-} oder OH^- enthalten, sind daher für die Darstellung von Chrom(III)-sulfid nicht geeignet.

Auch bei der Umsetzung von käuflichem CrCl_2 mit H_2S wurde festgestellt, daß die Reaktionsprodukte Cr_2O_3 enthielten. Die Bildung des Oxids ist hier, wie beim Acetat, auf die Probenfeuchtigkeit zurückzuführen.

Reaktionen der Sauerstoff-freien Verbindung Tripyridinchrom(III)chlorid mit H_2S ergaben ebenfalls kein rei-

nes Cr_2S_3 . Hier konnte zwar kein Cr_2O_3 beobachtet werden, die Präparate enthielten dennoch Verunreinigungen, die jedoch nicht charakterisiert werden konnten.

Chromacetylacetonat erwies sich als völlig ungeeignet zur Darstellung von Cr_2S_3 . Die Verbindung sublimiert bei ca. 470 K aus dem Reaktionsraum. Unterhalb dieser Temperatur konnte keine Reaktion mit dem H_2S beobachtet werden.

Stellt man Cr_2S_3 aus CrCl_3 mit H_2S bei 920 K nach RÜDORFF und STEGMANN [61] bzw. bei 1270 K nach RADZHOVS-KAJA und OGANESIAN [62] dar, erhält man in beiden Fällen Analysen- und Guinier-reines Cr_2S_3 . Dabei ist die Darstellungstemperatur von 920 K vorzuziehen, da hier eine höhere Ausbeute erhalten wird. Bei höheren Temperaturen sublimiert CrCl_3 aus dem Probenraum, wodurch man weniger Cr_2S_3 erhält.

Bezüglich der Reaktivität der dargestellten Cr_2S_3 -Präparate wurden keine merklichen Unterschiede festgestellt. In allen Fällen resultierten Proben, die gegenüber dem Umsatz mit CrCl_3 zu CrSCl sehr reaktionsträge waren.

Im Hinblick auf die bisherigen Untersuchungen erschien es interessant, auch elementares Chrom mit H_2S umzusetzen. Das aus dieser Reaktion resultierende Produkt erwies sich jedoch überraschenderweise nicht als Cr_2S_3 , sondern als Cr_3S_4 , was erstmalig von JELLINEK [41] dargestellt und charakterisiert wurde. Die von

JELLINEK referierte Verbindung hatte jedoch nicht die exakt stöchiometrische Zusammensetzung Cr_3S_4 ($\text{Cr}_{0,75}\text{S}$). Eine Phase der Summenformel $\text{Cr}_{0,77}\text{S}$ wurde von ihm als Cr_3S_4 angesprochen, während er in einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,75}\text{S}$, die rechnerisch dem Cr_3S_4 entspricht, merkliche Anteile von trigonalem Cr_2S_3 nachweisen konnte. Die Analysenwerte des hier dargestellten Produkts ergaben die Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,745}\text{S}$. Das Präparat war Guinier-rein. Somit konnte erstmalig sehr reines Cr_3S_4 dargestellt werden. Wiederholungen der Präparation ergaben gute Reproduzierbarkeit sowohl in Bezug auf die Röntgenaufnahmen als auch auf die Analysendaten.

Die Beobachtung, daß aus elementarem Chrom im H_2S -Strom Cr_3S_4 erhalten wird, welches formal sowohl zwei- als auch dreiwertiges Chrom enthält, ist in Anbetracht der Feststellung, daß Cr(II) -acetat bei gleicher Temperatur nicht zu Cr_3S_4 sondern immer zu Cr_2S_3 reagierte, zunächst unverständlich. Anscheinend reagiert das Chrommetall mit dem Schwefel, der durch thermische Dissoziation des H_2S -Gases gebildet wird. NISHIDA et al. [68] beobachteten, daß bei der Korrosion von Chromblech in Anwesenheit von gasförmigem Schwefel bei 1170 bis 1270 K die Verbindungen Cr_2S_3 , Cr_3S_4 und Cr_7S_8 nebeneinander auftreten. Dabei war die Schwefel-ärmste Verbindung an der Grenzschicht zum Chrommetall, die beiden anderen Verbindungen in der Reihenfolge Cr_3S_4 - Cr_2S_3 darüber angelagert. YOUNG et al. [75] untersuchten die Bildung der Chromsulfide in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Schwefels.

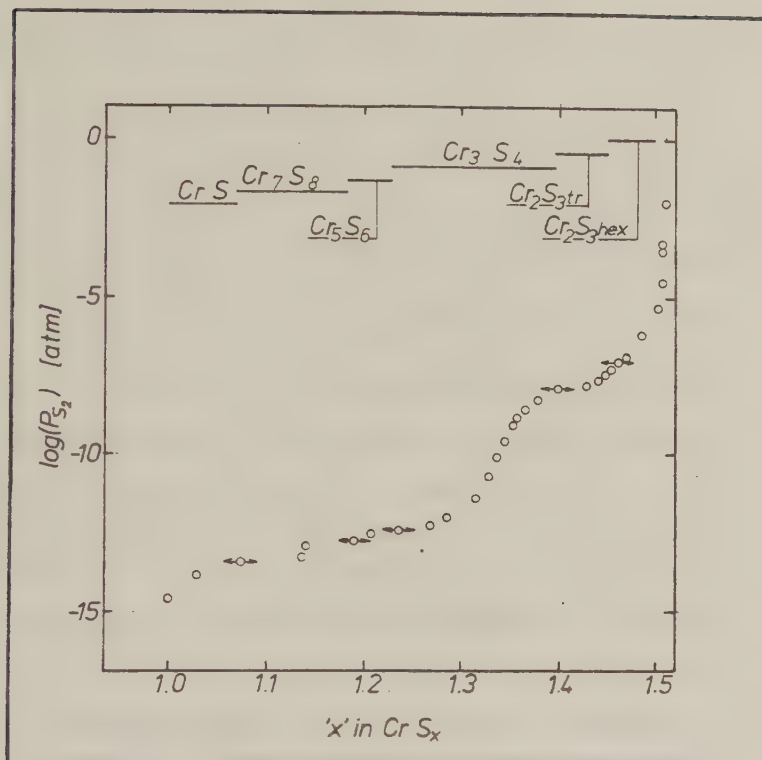


Abb.6.2.-1.: P_{S_2} -Zusammensetzungsisotherme bei 970 K
Die Identifikation der Phasen mittels Röntgenaufnahmen ist im oberen Teil der Abbildung wiedergegeben. Punkte mit horizontalen Pfeilen liegen in einem Zwei-Phasenfeld (nach YOUNG et al. [75])

Sie stellten fest, daß über einen weiten Dampfdruckbereich die Verbindung Cr_3S_4 stabil ist (siehe auch Abbildung 6.2.-1.). Durch Röntgenaufnahmen konnten sie zeigen, daß mit steigendem Schwefelgehalt in der Gasatmosphäre immer definierte Phasen bei CrS beginnend

bis zum Cr_2S_3 gebildet wurden. Dabei ist Cr_3S_4 im Bereich von $\log(P_{\text{S}_2}) = -13$ bis -8 (atm) stabil.

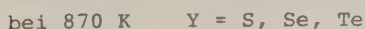
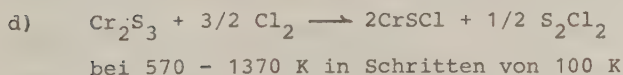
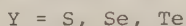
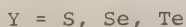
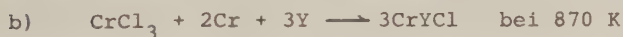
Da bei der Umsetzung von Chrom mit H_2S der pyrolytisch gebildete Schwefel zum Teil in kälteren Zonen des Reaktionsrohres abgeschieden wird, liegt hier offenbar ein Schwefelpartialdruck vor, der dem von YOUNG et al. gemessenen Dampfdruckbereich entspricht. Die Vermutung, daß hier das Chrommetall nicht mit dem H_2S sondern mit pyrolytisch gebildetem Schwefel reagiert hat, wird durch die Untersuchungen von NISHIDA et al. [68] und YOUNG et al. [75] untermauert. Die Bildung von Cr_3S_4 ist bei dieser Reaktion vom Schwefelpartialdruck abhängig. Bei der Reaktion des Chrom(II)-acetats im H_2S -Strom wird die Verbindung jedoch unter Ligandenaustausch oxidiert. Es resultiert ausschließlich Cr_2S_3 .

Mit einem Kristall, der durch chemische Transportreaktion aus Cr_2S_3 -Pulver mit CrCl_3 als Transportmittel im Temperaturgefälle von 1040 K nach 880 K präpariert werden konnte, wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer die Intensitätsdaten für 927 Reflexe gesammelt. Mit 316 Symmetrie-unabhängigen Reflexen sollte das Strukturmodell, das JELLINEK [41] für das hexagonal-rhomboedrische Cr_2S_3 vorschlägt, überprüft werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Schwefellagen ($x=1/3$, $y=0$, $z=1/4$) gut mit den hier gemessenen Daten übereinstimmen. Diese Lagen wurden bei der Verfeinerung nur geringfügig verschoben ($x=0,3354$, $y=0,0007$, $z=0,2476$). Dagegen wurde

der z-Parameter der Chromlage (0, 0, 2/3) zu $z=4,000$ verändert, also aus der Elementarzelle geschoben. Die anderen Chromlagen (0, 0, 0; 0, 0, 1/6; 0, 0, 1/3; 0, 0, 1/3) blieben praktisch unverändert. Von diesen Lagen sind jedoch nur die Lagen (0, 0, 0) und (0, 0, 1/2) vollbesetzt, die beiden anderen nur zur Hälfte.

Bei diesen Rechnungen resultierte ein R-Wert von 21,2%. Dabei zeigte sich, daß speziell die Reflexe (h k l) mit $l=3n$ die stärksten Abweichungen besitzen. Bei Rechnungen mit direkten Methoden konnte daraufhin festgestellt werden, daß hier eine Überstruktur in der Gitterkonstante c von Modulo drei vorliegt. Aus diesen Rechnungen ergab sich außerdem, daß zwar die starken Überstrukturreflexe Zentrosymmetrie aufweisen, das Untergitter jedoch azentrisch ist.

Zur Darstellung von ternären Chrom-Chalkogen-Halogen Verbindungen wurden fünf denkbare Reaktionswege untersucht:



Dabei konnten nur durch Umsetzung von CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS (Reaktionsweg e) ternäre Verbindungen erhalten werden. Die anderen Versuche ergaben keine ternären Verbindungen. Meistens wurden die Ausgangssubstanzen durch das Tempern nicht verändert, mit der Ausnahme, daß bei der Umsetzung von CrCl_3 mit Cr und S aus den Elementen Cr_2S_3 gebildet wurde. Da CrCl_3 bei 920 K sublimiert, konnten für die Reaktionen mit dieser Verbindung keine höheren Temperaturen benutzt werden. Versuche in evakuierten Quarzampullen oberhalb von 920 K führten zum Bersten der Ampullen.

Durch Reaktion von CrCl_3 mit Na_2S bzw. ZnS ließen sich die Verbindungen CrSCl , $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$, $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ sowie $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ darstellen. Die Nebenprodukte NaCl und ZnCl_2 wurden mit heißem Wasser ausgewaschen. Der größte Teil des ZnCl_2 sublimierte bereits während der Reaktion aus dem Reaktionsraum. Auf diesem Wege ließ sich außerdem die bei früheren Arbeiten [4,5] erhaltene Verbindung $\text{Cr}_8\text{S}_{11}\text{Cl}_2$ sowie hexagonal-rhomboedrisches Cr_3S_3 präparieren.

Die hier erhaltene Verbindung CrSCl kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a=695$ pm, $b=786$ pm und $c=949$ pm. Weitere Daten über die Verbindung sind in Tabelle 6.2.-1. aufgeführt. Die Verbindung wurde auch bei den Umsetzungen von 5CrCl_3 mit $4\text{Na}_2\text{S}$ bzw. 4ZnS und 5CrCl_3 mit $6\text{Na}_2\text{S}$ bzw. 6ZnS beobachtet. Dabei waren in den Proben noch CrCl_3 (5:4) bzw. $\text{Na}_2\text{S}/\text{ZnS}$

Tab.6.2.-1.: Physikalische und chemische Daten des CrScl

<i>CrScl</i>	
FARBE:	schwarz
MOLEKULARGEWICHT:	119,513 g mol ⁻¹
DICHTE:	$d_{r\ddot{o}}=1,53 \text{ g cm}^{-3}$ $d_{pyk}=1,49 \text{ g cm}^{-3}$
KRISTALLSYSTEM:	orthorhombisch
GITTERKONSTANTEN:	a=695,0 pm b=786,1 pm c=948,8 pm
ZELLVOLUMEN:	$V_Z=312,3 \text{ cm}^3$
FORMELEINHEITEN:	Z=4 F.E. pro Elementarzelle
MOLVOLUMEN:	$V_{mol}=78,11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
MAGNETISMUS:	ferrimagnetisch
CURIE-TEMPERATUR:	$T_C=128 \text{ K}$
PARAMAGNETISCHER BEREICH:	
$\bar{\mu}_{eff}$	=3,55 B.M.

(5:6) enthalten. Bei den Mischungen mit den Verhältnissen 4:5, 3:4 und 5:7, also auf der Schwefel-reichen Seite, wurden nur Präparate erhalten, deren Röntgenaufnahmen schwache und diffuse Reflexe aufwiesen. Die Proben waren inhomogen und analytisch nicht charakterisierbar. Eine definierte Verbindung im Phasenbereich zwischen CrScl und Cr₈S₁₁Cl₂ scheint es nicht zu geben.

Auf der Chlorid-reichen Seite konnten die bereits erwähnten Verbindungen Cr₅S₃Cl₉, Cr₅S₂Cl₁₁ und Cr₅Scl₁₃ isoliert werden. Die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sowie weitere chemische und physikalische Daten sind den Tabellen 6.2.-2. bis 6.2.-4. zu entnehmen.

Tab.6.2.-2.: Physikalische und chemische Daten des $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$

$\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$
FARBE: schwarz
MOLEKULARGEWICHT: $675,249 \text{ g mol}^{-1}$
DICHTE: $d_{\text{rö}}=2,05 \text{ g cm}^{-3}$ $d_{\text{pyk}}=1,97 \text{ g cm}^{-3}$
KRISTALLSYSTEM: tetragonal
GITTERKONSTANTEN: $a=772,8 \text{ pm}$ $c=913,3 \text{ pm}$ $c/a=1,1818$
ZELLVOLUMEN: $V_Z=328,6 \text{ cm}^3$
FORMELEINHEITEN: $Z=1$ F.E. pro Elementarzelle
MOLVOLUMEN: $V_{\text{mol}}=329,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
MAGNETISMUS: paramagnetisch
$\bar{\mu}_{\text{eff}}=3,99 \text{ B.M.}$

Tab.6.2.-3.: Physikalische und chemische Daten des $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$

$\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$
FARBE: schwarz
MOLEKULARGEWICHT: $714,091 \text{ g mol}^{-1}$
DICHTE: $d_{\text{rö}}=2,27 \text{ g cm}^{-3}$ $d_{\text{pyk}}=2,12 \text{ g cm}^{-3}$
KRISTALLSYSTEM: tetragonal
GITTERKONSTANTEN: $a=1632,2 \text{ pm}$ $c=1569,6 \text{ pm}$ $c/a=0,9616$
ZELLVOLUMEN: $V_Z=2519,6 \text{ cm}^3$
FORMELEINHEITEN: $Z=4$ F.E. pro Elementarzelle
MOLVOLUMEN: $V_{\text{mol}}=314,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
MAGNETISMUS: paramagnetisch
$\bar{\mu}_{\text{eff}}=3,62 \text{ B.M.}$

Tab.6.2.-4.: Physikalische und chemische Daten des $\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$

$\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$
FARBE: schwarz
MOLEKULARGEWICHT: $752,933 \text{ g mol}^{-1}$
DICHTE: $d_{r\ddot{o}}=1,97 \text{ g cm}^{-3}$ $d_{pyk}=1,86 \text{ g cm}^{-3}$
KRISTALLSYSTEM: orthorhombisch
GITTERKONSTANTEN: $a=781,9 \text{ pm}$ $b=1212,6 \text{ pm}$ $c=1338,0 \text{ pm}$
ZELLVOLUMEN: $V_Z=764,4 \text{ cm}^3$
FORMELEINHEITEN: $Z=2$ F.E. pro Elementarzelle
MOLVOLUMEN: $V_{mol}=382,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
MAGNETISMUS: paramagnetisch (?)
$\bar{\mu}_{eff}=4,22 \text{ B.M.}$

Die Verbindungen $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ und $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ kristallisieren tetragonal, während $\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$ ein orthorhombisches Kristallgitter besitzt. Das orthorhombische Gitter von $\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$ weist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Gitter des CrScl auf, da zwischen den Achsen beider Gitter die Möglichkeit zur Umrechnung besteht:

CrScl	Umrechnung	$\text{Cr}_5\text{Scl}_{13}$
$a=695 \text{ pm}$	$a\sqrt{3}=1204 \text{ pm} \quad \cong$	$b=1212 \text{ pm}$
$b=786 \text{ pm}$	$\cong$	$a=782 \text{ pm}$
$c=949 \text{ pm}$	$c\sqrt{2}=1341 \text{ pm} \quad \cong$	$c=1338 \text{ pm}$

Bei einem Vergleich der Guinier-Aufnahmen beider Substanzen sind einige Reflexe identisch, dennoch bestehen signifikante Unterschiede zwischen den Beugungsdiagram-

men. Daher kann man sagen, daß bei beiden Verbindungen Netzebenen vorhanden sein müssen, die für beide Verbindungen ein gemeinsames kristallographisches Grundgerüst aufbauen. Durch verschiedene Zahlenverhältnisse zwischen Kationen und Anionen (CrSCl : $\text{K:A}=1:2$ bzw. $5:10$, $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$: $\text{K:A}=5:14$) werden zusätzlich zum Grundgerüst in beiden Verbindungen unterschiedliche Netzebenen besetzt, die trotz augenfälliger Ähnlichkeiten zu unterschiedlichen Beugungsdiagrammen und Gitterkonstanten führen. Die Verbindungen $\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$ und $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$ kristallisieren tetragonal, besitzen also eine höhere Symmetrie. Warum diese Verbindungen nicht auch orthorhombisch kristallisieren, kann ohne Kenntnis der Kristallstrukturen nur vermutet werden. Das Verhältnis zwischen der Zahl der Kationen und der der Anionen liegt hier zwischen denen der oben genannten Verbindungen ($\text{Cr}_5\text{S}_3\text{Cl}_9$: $\text{K:A}=5:12$, $\text{Cr}_5\text{S}_2\text{Cl}_{11}$: $\text{K:A}=5:13$). Möglicherweise sind diese mittleren Kation-Anion-Verhältnisse geeignet, höhersymmetrische Elementarzellen zuzulassen, Über- oder Unterschreiten dieser Verhältnisse führt dann unter Symmetrieverlust entweder zu der kleineren (CrSCl) oder größeren ($\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$) orthorhombischen Elementarzelle.

Interessant dabei ist, daß die beiden tetragonalen Spezies "normalen" Paramagnetismus mit drei ungepaarten Elektronen besitzen, während CrSCl unterhalb von 128 K ferrimagnetisch ist. $\text{Cr}_5\text{SCl}_{13}$ weist hingegen einen komplizierteren Magnetismus auf. Unter der Annahme, daß hier im Bereich von 93 bis 603 K das CURIE-WEISS'sche Gesetz

erfüllt ist, berechnet man ein magnetisches Moment von $\mu=4,23$ B.M.. Dieser Wert ist für Cr^{3+} ungewöhnlich. Offenbar zeigen die beiden höhersymmetrischen Verbindungen keine magnetischen Anomalien, während bei den niedersymmetrischen Spezies kollektive magnetische Effekte und eventuell Spin-Bahn-Kopplungen möglich sind. Diese Phänomene können jedoch ohne Kenntnis der Kristallstrukturen und weitergehender physikalischer Messungen, z.B. Neutronenbeugungsuntersuchungen, nicht erklärt werden.

Da LE MEHAUTE et al. [47] ebenfalls eine Verbindung mit der Zusammensetzung von CrSCl publizierten, wurde versucht, diese Verbindung, die mit der hier gefundenen Spezies nicht identisch ist, darzustellen. Die Autoren hatten diese CrSCl -Modifikation aus CrCl_2 und Schwefel in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei 870 K dargestellt, wofür sie die folgende Reaktionsgleichung angeben:



Weitere Versuchsparameter sind in der Patentschrift nicht angegeben. Hier wurde die Reaktion in einer evakuierten Quarzampulle bei der angegebenen Temperatur von 870 K durchgeführt. Es resultierte bei diesem Versuch kein CrSCl . Das Produkt ließ sich analytisch und röntgenographisch als trigonales Cr_2S_3 identifizieren. Vermutlich wurde deshalb kein CrSCl erhalten, weil die für die Darstellung erforderlichen Bedingungen nicht getroffen wurden, die, wie erwähnt, der Patentschrift nicht zu entnehmen sind.

Das hexagonal-rhomboedrische Cr_2S_3 , das aus der Umsetzung von 2 CrCl_3 mit 3 Na_2S bzw. 3ZnS erhalten wurde, war analytisch und röntgenographisch rein. Damit ist dieses Darstellungsverfahren für stöchiometrisch zusammengesetztes Cr_2S_3 ebensogut geeignet, wie die Präparation aus CrCl_3 und H_2S nach RÜDORFF und STEGMANN [61] bzw. aus Chrom(II)-acetat mit H_2S .

Versuche, Cr-Te-Cl- bzw. Cr-Se-Cl-Verbindungen darzustellen, führten nicht zu charakterisierbaren Produkten. Während bei den Umsetzungen von CrCl_3 mit ZnTe keine Reaktionen zu beobachten waren, konnte aus CrCl_3 und ZnSe lediglich Cr_2Se_3 dargestellt werden. Das Phänomen, daß bei verschiedenen Metallen ausschließlich die Schwefelhalogenide darzustellen sind, ist, wie die Tabellen 1.-1. bis 1.-3. zeigen, häufig zu beobachten. So sind zwar fast alle Thiochloride der Lanthanoiden bekannt, jedoch keine Selen- bzw. Tellurhomologen. Tellurohalogenide wurden bislang ohnehin nur von zwanzig Elementen des Periodensystems dargestellt. Einfache Analogieschlüsse zur Präparation von Schwefelhomologen sind bei Selen und Tellur offenbar nicht möglich.

Auf der Landkarte der Metallchalkogenohalogenide gibt es noch viele unentdeckte Gebiete. Die umseitige Abbildung soll das Gebiet der Chromthiochloride, wie es sich zu Zeit darstellt, wiedergeben.

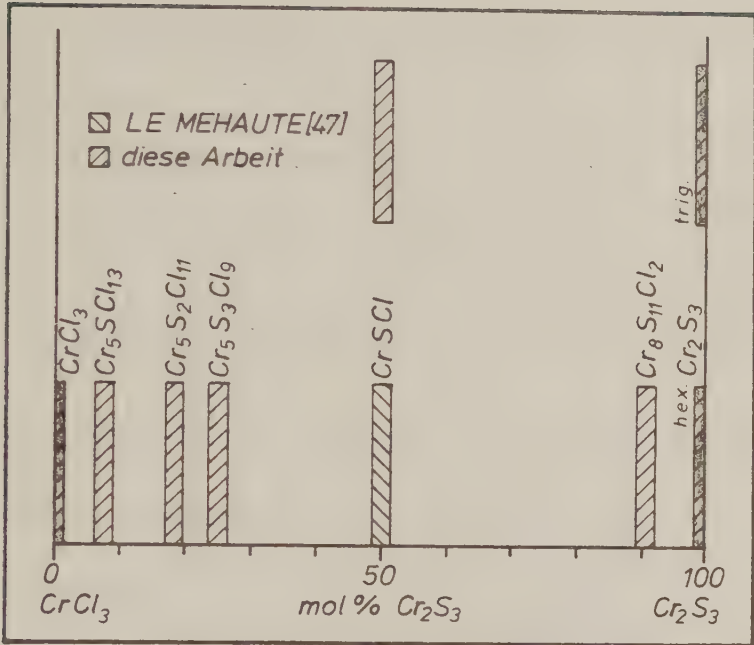


Abb.6.2.-2.: Die bisher bekannten Chromthiochloride eingeordnet in das System CrCl₃-Cr₂S₃. Die Breite der Auftragungen sollen keine Phasenbreiten darstellen. Modifikationen der gleichen Zusammensetzung sind übereinander wiedergegeben.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] RICE, D.A., Coord. Chem. Rev. 25, (1978) 199
- [2] ATHERTON, M.J., HOLLOWAY, J.H., Adv. Inorg. Radiochem. 22, (1979) 171
- [3] FENNER, J., RABENAU, A., TRAGESER, G., Adv. Inorg. Radiochem. 23, (1980) 329
- [4] MENKE, B.C., Diplomarbeit 1980, Referent: Prof. Dr. H. SABROWSKY
- [5] SABROWSKY, H., MENKE, B.C., Z. Anorg. Allg. Chem. 491, (1982) 271
- [6] FRY, H.S., DONELLY, J.L., J. Am. Chem. Soc. 38, (1916) 1923
- [7] SCHÄFER, H., WARTENPFUHL, F., Z. Anorg. Allg. Chem. 308, (1961) 282
- [8] KATSCHER, H., HAHN, H., Naturwissenschaften 53, (1966) 361
- [9] MAZHARA, A.P., OPALOVSKII, A.A., FEODOROV, V.E., KIRIK, S.D., Russ. J. Inorg. Chem. 22, (1977) 991
- [10] OPALOVSKII, A.A., FEODOROV, V.E., KHADOYANIDI, K.A., Dokl. Chem. 182, (1968)
- [11] PERRIN, C., CHEVREL, R., SERGENT, M., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 280, (1975) 949
- [12] PERRIN, C., CHEVREL, R., SERGENT, M., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 281, (1976) 23
- [13] GLUKOV, I.A., Izv. Tadzhik SSSR Otd. Estestv. Nauk. 24, (1957) 21
- [14] SHARMA, K.M., ANAND, S.K., MULTANI, R.K., JAIN, B.D., Chem. Ind. (London), 1556 (1969)

- [15] BRITNELL, D., FOWLES, G.W.A., RICE, D.A., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1974) 2191
- [16] FORTUNATOV, N.S., TIMOSCHCHENKO, N.I., Ukr. Khim. Zh. 35, (1969) 1207
- [17] HAGENMULLER, P., ROUXEL, J., DAVID, J., COLIN, A., LE NEINDRE, B., Z. Anorg. Allg. Chem. 323, (1963) 1
- [18] ROUXEL, J., Ann. Chim. (Paris) 7, No. 1-2, (1962) 49
- [19] HAHN, H., KATSCHER, H., Z. Anorg. Allg. Chem. 321, (1963) 85
- [20] HARDY, A., COTTREAU, P., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 262, (1966) 739
- [21] HAHN, H., NICKELS, W., Z. Anorg. Allg. Chem. 304, (1960) 100
- [22] HAHN, H., NICKELS, W., Z. Anorg. Allg. Chem. 314, (1962) 307
- [23] BATSANOV, S.S., RIGIN, V.I., Dokl. Chem., 158, (1964) 1094
- [24] RIGIN, V.I., BATSANOV, S.S., Russ. J. Inorg. Chem., 10, (1965) 950
- [25] DRAGON, C., THEVET, F., Ann. Chim. (Paris) 14, 6, (1971) 67
- [26] DRAGON, C., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 262, (1966) 1575
- [27] DRAGON, C., THEVET, F., C. R. Hebd. SEANCES Acad. Sci., Ser. C, 268, (1969) 1867
- [28] CARTER, F.L., Metallurg. Soc. Conf. 15th, (1961) 245
- [29] DRAGON, C., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 262, (1966) 1575

- [30] COLLIN, G., DRAGON, C., THEVET, F., Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 418
- [31] DRAGON, C., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 260, (1965) 1422
- [32] DRAGON, C., ETIENNE, J., LARUELLE, P., Int. Conf. Solid Comp. Trans. Elements, 2nd, (1967)
- [33] DRAGON, C., THEVET, F., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 271, (1971) 677
- [34] DRAGON, C., THEVET, F., Ann. Chim. 6, (1971) 67
- [35] FLAHAUT, J., LARUELLE, P., DRAGON, C., ADOLPHE, C., ETIENNE, J., GHEMARD, G., LOYE, O., RYSANEK, N., SAVIGNY, N., THEVET, F., Proc. Rare Earth Res. Conf., 11th, (1974) 947
- [36] ETIENNE, J., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 92, (1969) 134
- [37] SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A., TEMPLETON, D.H., Acta Crystallogr. Sect. B, 29, (1973) 1532
- [38] SAVIGNY, N., LARUELLE, P., FLAHAUT, J., Acta Crystallogr. Sect. B, 29, (1973) 345
- [39] HARALDSEN, H., Z. Anorg. Chem., 234, (1973) 872
- [40] HARALDSEN, H., MEHMED, F., Z. Anorg. Chem., 239, (1938) 369
- [41] JELLINEK, F., Acta Crystallogr., 10, (1957) 620
- [42] VALLET, E., PARIS, J.M., C. R. Acad. Sci., Ser. C, 264, (1967) 203
- [43] LAPLUYE, G., ABELLO, C., Bull. Soc. Chim. Fr. (1963)

- [44] International Tables for X-Ray Crystallography,
Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham (1969)
- [45] LOVASZ, C., LUTZ, H.D., Z. Naturforsch., 25 b,
(1970) 313
- [46] LUTZ, H.D., BERTRAM, K.H., SPECKOVIC, M., MOLLS,
W., Z. Naturforsch., 28 b, (1973) 685
- [47] LE MEHAUTE, A., SPIESSER, H., ROUXEL, J., Offen-
legungsschrift 29 29 778, Deutsches Patentamt,
(1980)
- [48] SHABUNINA, G.G., LUZHNAYA, N.P., KOVALEVA, I.S.,
Zh. Neorg. Khim., 26(2), (1981) 479
Englische Übersetzung der Originalarbeit:
Russ. J. Inorg. Chem., 26(2), (1981) 259
- [49] SHELDRICK, G.M., SHELXTL, Program for Crystal
Structure Determination Vers. 1.80, (1980)
- [50] SHELDRICK, G.M., SHELX 76, Program for Crystal
Structure Determination Vers. 1. 76, (1976)
- [51] ASIN, Programm zur Verfeinerung von Pulverdaten,
Vers. 1. 79,
- [52] SINA, Programm zur Berechnung möglicher Netzebenen
aus Gitterkonstanten, Vers. 1. 79
- [53] POWD- Programm zur Berechnung von Reflexintensitäten
aus Atomparametern und Streukurven, Vers. 1. 80
- [54] DECKERT, H.G., VOLCKMAR, K., MAGNET, Programm zur
Auswertung von Messungen mit der Faraday-Waage
- [55] MÜLLER, G.O., Lehrbuch der Angewandten Chemie,
Bd. III, Hirzel Verlag. Leipzig (1970) 329

- [56] JANDER, G., JAHR, K.F., KNOLL, H., Maßanalyse, Sammlung Götschen, 12. Aufl., De Gruyter, Berlin, (1969) 222
- [57] HEIN, F., WINTNER-HÖLDER, I., Z. Anorg. Allg. Chem., 201, (1931) 314
- [58] WATT, G.B., GENTILE, P.S., HELVENSTON, E.P., J. Am. Chem. Soc., 77, (1955) 2752
- [59] GRDENIC, D., GJOGEVIC, M., Croat. Chem. Acta, 30, (1958) 105
- [60] HEISIG, G.B., FAWKES, B., HEDIN, R., Inorg. Synth., 2, (1946) 193
- [61] RÜDORFF, W., STEGMANN, E., Z. Anorg. Allg. Chem., 251, (1943) 376
- [62] RADZHOVSKAYA, S.V., OGANESIAN, V.Kh., Arm. Khim. Zh., 19, (1966) 844
- [63] KLEMM, W., SODOMANN, H., LANGMESSER, P., Z. Anorg. Allg. Chem., 241, (1939) 281
- [64] COURTOIS, G., Compt. Rend., 207, (1938) 1220
- [65] BRAUER, G., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. I, Verlag Enke, Stuttgart (1975)
- [66] SCHLEEDE, A., GLASSNER, J., DRP 699 320 (1938) Telefunken
- [67] JUZE, R., RABENAU, A., PASCHER, G., Z. Anorg. Allg. Chem., 285, (1956) 61
- [68] NISHIDA, K., NAKAGAMA, K., NASITA, T., Corros. Sci., 13, (1973) 759
- [69] HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71.-80. Aufl. De Gruyter, Berlin (1971) 793

- [70] Handbook of Chemistry and Physics, WEAST-Edition,
55th Edition, CRC-Press, Cleveland (1974-75)
- [71] RABENAU, A., RAU, H., ROSENSTEIN, G., Monatsh.
Chemie, 102, (1971) 1425
- [72] WEHMEIER, F.H., KEVE, E.T., ABRAHAMS, S.C., Inorg.
Chem., 9, (1970) 2125
- [73] CHEVRETON, M., DUMONT, R., C. R. Acad. Sci., Ser. C,
267(1968) 889
- [74] WEISS, A., WITTE, H., Magnetochemie, Verlag Chemie,
Weinheim (1973) 196
- [75] YOUNG, D.J., SMELTZER, E.T., KIRKALDY, J.S.,
J. Elektrochem. Soc., 120, (1973) 1221

ANHANG

Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren für hexagonal-rhomboedrisches Cr_2S_3

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	2	0	147	146	1	1	3	200	231
0	3	0	350	338	2	2	3	160	-94
2	4	0	100	93	3	3	3	106	22
4	5	0	74	59	0	3	3	97	22
1	5	0	72	59	3	3	3	53	-9
3	6	0	205	194	5	4	3	108	99
0	6	0	177	158	1	4	3	111	99
7	7	0	45	31	4	4	3	52	41
2	7	0	42	31	7	5	3	82	-78
7	8	0	33	23	2	5	3	81	-78
4	8	0	33	26	9	6	3	23	-22
1	8	0	31	23	6	6	3	45	-15
6	9	0	95	97	0	6	3	46	-15
3	9	0	93	97	3	6	3	24	-22
1	1	1	4	28	8	7	3	45	31
0	2	1	4	-2	1	7	3	50	30
5	3	1	3	1	0	2	4	19	10
7	4	1	5	4	5	3	4	13	11
2	4	1	8	8	1	3	4	9	6
9	5	1	2	6	7	4	4	2	5
6	5	1	4	7	4	4	4	4	6
0	5	1	5	3	2	4	4	7	9
3	5	1	1	2	9	5	4	1	7
8	6	1	1	1	0	5	4	16	12
1	6	1	4	3	3	5	4	7	9
7	7	1	2	5	8	6	4	2	8
2	7	1	2	6	1	6	4	1	5
0	8	1	1	3	7	7	4	1	4
2	2	2	4	2	2	7	4	4	5
1	2	2	9	6	0	8	4	2	8
4	3	2	6	7	0	1	5	16	5
2	3	2	3	3	2	2	5	15	8
6	4	2	6	8	1	2	5	13	10
3	4	2	7	8	4	3	5	10	5
5	5	2	1	2	2	3	5	7	7
1	5	2	1	3	6	4	5	9	10
7	5	2	4	6	0	4	5	8	7
4	5	2	1	5	3	4	5	4	5
6	6	2	5	6	5	5	5	7	6
2	6	2	2	2	5	5	5	11	9
9	7	2	2	5	1	5	5	10	11
0	7	2	7	8	4	5	5	5	8
8	8	2	4	2	7	6	5	5	4
0	0	3	104	127	2	6	5	7	5

h	k	l	F _O	F _C	h	k	l	F _O	F _C
0	7	5	3	5	2	2	9	73	96
8	8	5	2	6	3	3	9	49	28
0	0	6	18	42	0	3	9	43	28
1	1	6	207	281	3	3	9	23	2
2	2	6	205	213	5	4	9	112	-94
3	3	6	21	23	1	4	9	94	-94
0	3	6	21	22	4	4	9	49	-71
3	3	6	5	-5	7	5	9	61	38
5	4	6	176	146	2	5	9	47	38
1	4	6	164	146	6	6	9	22	-5
4	4	6	84	81	0	6	9	23	-5
7	5	6	110	108	8	7	9	48	-65
2	5	6	102	108	1	7	9	49	-65
9	6	6	5	-3	1	1	10	14	13
6	6	6	5	-8	3	2	10	12	11
0	6	6	5	-8	0	2	10	13	10
3	6	6	5	-3	5	3	10	8	9
8	7	6	73	70	1	3	10	16	13
1	7	6	79	70	7	4	10	12	12
1	1	7	5	-6	4	4	10	17	14
3	2	7	6	-5	2	4	10	11	10
0	2	7	6	-3	6	5	10	8	8
5	3	7	6	3	0	5	10	6	7
1	3	7	4	1	3	5	10	1	6
7	4	7	3	3	8	6	10	5	6
4	4	7	3	0	1	6	10	11	10
2	4	7	5	-1	0	8	10	1	5
9	5	7	5	-1	0	1	11	18	13
6	5	7	5	-1	2	2	11	13	11
0	5	7	4	2	1	2	10	13	10
3	5	7	4	3	4	3	11	13	13
8	6	7	3	4	2	3	11	8	11
1	6	7	5	4	6	4	11	9	7
7	7	7	1	1	0	4	11	13	12
0	8	7	4	2	3	4	11	8	11
0	1	8	5	1	8	5	11	4	3
2	2	8	7	5	5	5	11	7	8
1	2	8	4	3	1	5	11	6	6
4	3	8	3	3	7	6	11	8	11
2	3	8	5	7	2	6	11	5	8
6	4	8	3	2	0	7	11	9	9
0	4	8	1	2	0	0	12	287	281
3	4	8	1	2	1	1	12	83	92
8	5	8	5	6	2	2	12	49	33
5	5	8	6	7	3	3	12	231	214
1	5	8	5	4	0	3	12	175	214
4	5	8	1	1	3	3	12	116	142
7	6	8	4	3	5	4	12	45	49
2	6	8	4	5	1	4	12	38	49
0	7	8	3	1	4	4	12	19	29
0	0	9	59	59	7	5	12	28	14
1	1	9	157	-104	2	5	12	26	14

h	k	l	F _O	F _C	h	k	l	F _O	F _C
6	6	12	124	120	0	1	17	12	13
0	6	12	122	120	2	2	17	12	13
1	7	12	22	27	1	2	17	11	14
1	1	13	1	-5	4	3	17	7	10
3	2	13	3	-1	2	3	17	10	11
0	2	13	1	-4	6	4	17	7	11
5	3	13	2	-3	3	4	17	3	7
1	3	13	1	-3	5	5	17	9	11
7	4	13	1	-1	1	5	17	8	11
4	4	13	1	-1	0	7	17	4	7
2	4	13	3	2	0	0	18	9	-4
6	5	13	4	2	1	1	18	127	100
0	5	13	1	-1	2	2	18	107	116
3	5	13	1	-2	3	3	18	8	-6
8	6	13	3	-2	0	3	18	9	-6
1	6	13	4	-2	3	3	18	4	-4
7	7	13	3	0	5	4	18	70	70
0	1	14	3	3	1	4	18	83	70
2	2	14	1	1	6	6	18	2	-2
1	2	14	1	3	0	6	18	3	-2
4	3	14	3	3	1	1	19	4	-4
2	3	14	1	0	3	2	19	4	-5
6	4	14	1	3	0	2	19	3	-3
0	4	14	1	4	5	3	19	3	-2
3	4	14	2	3	1	3	19	4	-2
5	5	14	3	-1	4	4	19	2	-3
5	5	14	1	0	2	4	19	4	-4
1	5	14	3	2	6	5	19	1	-4
7	5	14	1	1	0	5	19	1	-2
0	7	14	1	3	1	6	19	2	-1
0	0	15	77	-21	0	1	20	1	0
1	1	15	97	100	2	2	20	4	1
2	2	15	85	-72	1	2	20	3	0
3	3	15	50	-27	4	3	20	1	0
0	3	15	56	-27	2	3	20	3	2
3	3	15	37	-30	6	4	20	4	-2
5	4	15	56	57	0	4	20	1	-1
1	4	15	61	57	5	5	20	1	1
7	5	15	40	-57	1	5	20	3	-1
2	5	15	44	-57	0	0	21	6	11
6	6	15	31	-30	1	1	21	75	-82
0	6	15	28	-30	2	2	21	52	23
1	1	16	16	13	3	3	21	2	4
3	2	16	15	13	0	3	21	7	4
0	2	16	18	15	5	4	21	47	-68
5	3	16	14	13	1	4	21	49	-68
1	3	16	11	11	1	1	22	15	14
7	4	16	5	8	3	2	22	12	12
4	4	16	8	10	0	2	22	11	12
2	4	16	10	10	5	3	22	9	10
6	5	16	10	11	1	3	22	14	13
0	5	16	13	13	4	4	22	13	13
1	6	16	5	8	0	5	22	7	9

h	k	l	F _O	F _C	h	k	l	F _O	F _C
0	1	23	10	12	1	1	25	3	-5
2	2	23	8	11	0	2	25	3	-5
1	2	23	7	10	1	3	25	4	-5
4	3	23	9	12	0	1	26	2	-1
0	4	23	9	11	1	2	26	1	-1
0	0	24	109	106	0	0	27	26	-36
1	1	24	29	40	1	1	27	33	24
0	3	24	89	91	1	1	28	10	12
1	4	24	20	32					

VERZEICHNIS DER FÜR DIESE ARBEIT BENÖTIGTEN GERÄTE .

- 1 Vakuumapparatur mit zwei Reaktionsrohren
 - 4 Röhrenöfen
 - 1 Anlage zum Arbeiten in H_2S - und Cl_2 -Atmosphäre
 - 10 Korundschiffchen
 - 1 Potentiograph
 - 2 Röntgengeneratoren (Cu- und Mo-Strahlung)
 - 1 Guinier-Kamera
 - 1 Weissenberg-Kamera
 - 1 Precession-Kamera
 - 1 Filmausmeßgerät
 - 1 Faradaywaage mit Temperatursteuering
 - 1 Microcomputer
 - 1 IR-Gerät
 - 1 Vierkreisdiffraktometer
 - 1 Großrechner
 - 1 Quarzsäge
 - 1 Quarzbrenner
 - 1 Transportofen mit zwei getrennt regelbaren Heizzonen
 - 1 Stereolupe
 - 2 Goniometerköpfe
- Quarzampullen, Glasrohr und Geräte, die in anorganisch präparativen und analytischen Laboratorien gebräuchlich sind.

L E B E N S L A U F

11. Mai 1950 Geboren in Göttingen/Niedersachsen
Eltern: Johannes Constantin und
Gisela Menke, geb. Nordmann
16. Dezember 1977 Heirat: Cornelia Menke, geb. Breyer
8. April 1978 Geburt der Tochter Nadine
- April 1957 - Besuch der Grundschulen in Bernshau-
April 1961 sen, Hamburg und Bochum
- April 1961 - Besuch der Heinrich von Kleist-Schule,
Juni 1970 mathematisch-naturwissenschaftliches
Gymnasium in Bochum-Gerthe
15. Juni 1970 Reifeprüfung
- Oktober 1970 Beginn des Chemiestudiums an der
Ruhr-Universität Bochum
6. April 1973 Diplomvorexamen
- April 1977 Immatrikulation im Fach Mineralogie
28. April 1978 Diplom-Hauptexamen im Fach Mineralogie
19. Juni 1980 Diplom-Hauptexamen im Fach Chemie
- April 1979 - Wissenschaftlicher Assistent (m.d.V.b.)
März 1982 am Lehrstuhl für Anaorganische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum
- Juli 1980 - Anfertigung der vorliegenden
Januar 1983 Dissertation

